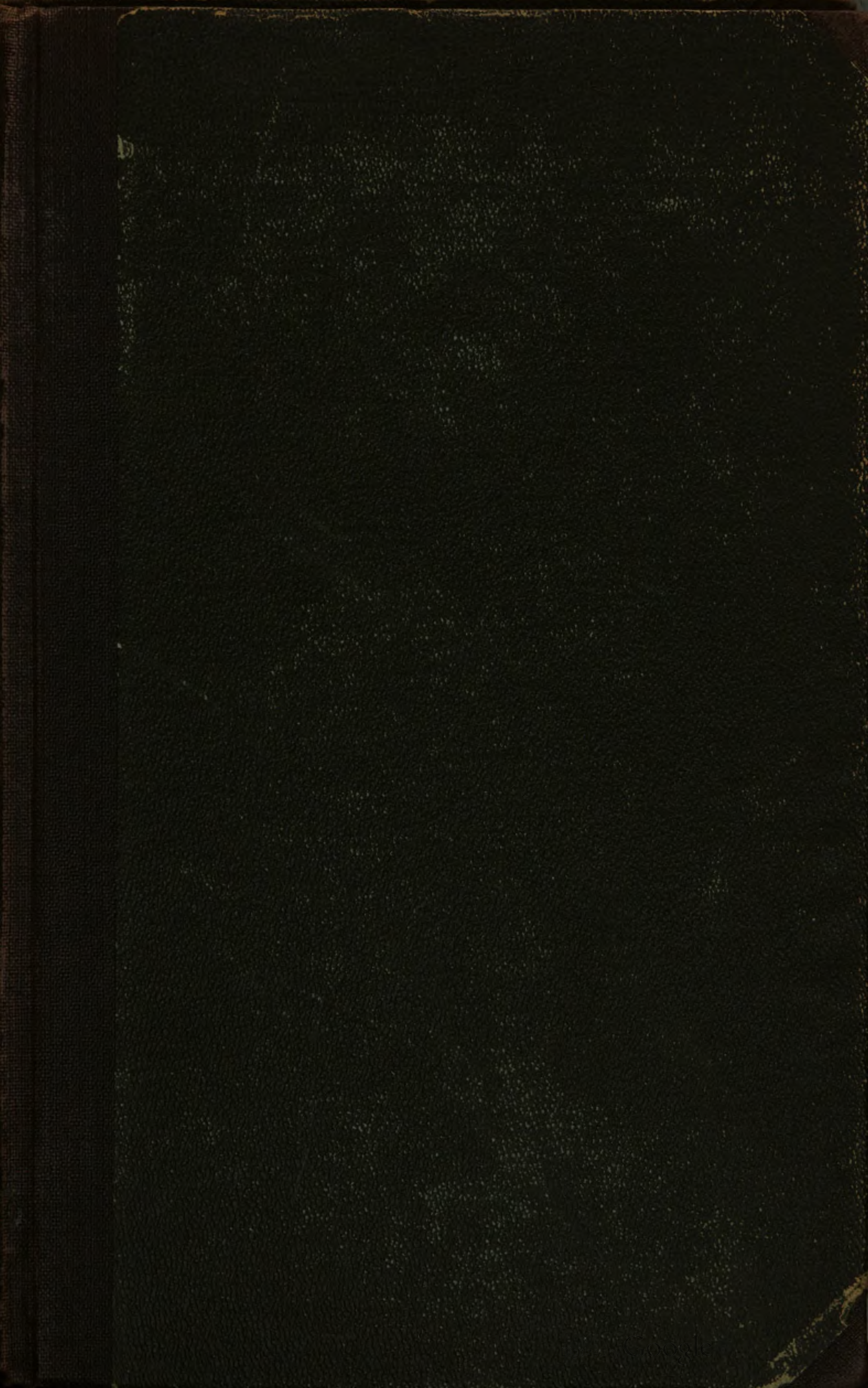
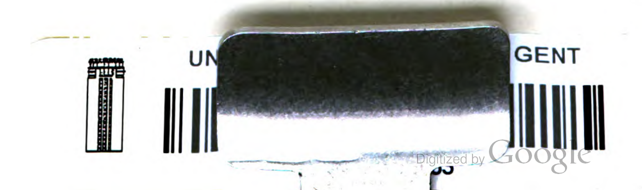




UN
GENT

ANNALEN
DER
PHARMACIE

von

Philipp Lorenz Geiger, Justus Liebig und
Johann Bartholomä Trommsdorff.

Band XIII.

(Mit 2 Steintafeln.)

Heidelberg.
Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.
1835.

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band XXX.		**Band XLVIII.**

Von

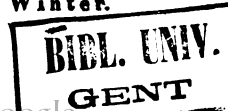
Joh. Bartholomä Trommsdorff, Phil. Lorenz Geiger und Justus Liebig.

(Mit 2 Steintafeln.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1835.



Inhaltsanzeige des XIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Vorwort.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Dritte Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Vierte Abtheilung.

Miscellen.

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Druckfehler.

Seite 346 lese man *Gallarum*, statt Gallorum.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XIII. Bandes erstes Heft.

Vorwort.

Ueber das Studium der Pharmacie in Beziehung auf die Medicin und auf die Bildung des Pharmaceuten.

Die Wichtigkeit und Nothwendigkeit gediegener und umfassender pharmaceutischer Kenntnisse für den Arzt ist wohl gar nicht in Frage zu stellen, denn die Pharmacie lehrt ihn ja dasjenige kennen, womit er in der Regel Kranke heilt, was also der endliche Zweck seines Strebens ist; und dennoch, man sollte es kaum glauben, wird diese wissenschaftliche Kunst selbst heutiges Tages noch zum Theil von den Aerzten mit Lauheit, ja oft mit Nachlässigkeit betrieben, und dieser wichtige Zweig der Medicin selbst auf manchen Universitäten gleichsam als Nebensache angesehen! Man hält es für hinreichend, sich mit einer kleinen Anzahl von Mitteln, für den Bedarf, wie man meint, genug, nothdürftig bekannt zu machen. Das weitere Studium der Pharmacie in Extenso aber, wähnt man, läge aufserhalb der Sphäre des Arztes.

Uns dünkt, diese leider ziemlich allgemein verbreitete Meinung sey durchaus falsch. Denn nur, wenn man ein Ding kennt, ist es möglich mit Sicherheit etwas damit auszurichten. Jemehr also die Kenntnifs der Arzneimittel erweitert wird, um so mehr wächst auch die Möglichkeit, damit heilen zu

können. Das medicinische Studium wird unserer Meinung nach in der Hinsicht in neuerer Zeit zum Theil zu dessen Schaden etwas einseitig betrieben.

Man studirt mit allem Rechte mit gröſstem Eifer die Anatomie bis in's kleinste Detail, weil man die absolute Nothwendigkeit erkennt, sich mit allen Theilen des menschlichen Körpers möglichst genau bekannt zu machen, indem nur dann gediegene physiologische und pathologische Kenntnisse erworben werden können. Die Erfahrung rechtfertigte diese Ansicht hinreichend; denn wieviel klarer erkennt man jetzo in den meisten Fällen das Wesen der Krankheiten, wieviel richtiger sind darum auch meistens die Diagnosen und Prognosen unserer heutigen rationellen Aerzte, als die der frühern Zeiten?

Aber was helfen alle diese Kenntnisse, wenn es uns an Kenntniſs der Mittel fehlt, den Gang der Krankheiten zu rechter Zeit zu hemmen und Heilung zu bewirken? Wir haben dann nur das vor den Aerzten früherer Zeiten voraus, mit gröſserer Bestimmtheit vorher sagen zu können, wie und etwa wann der Patient ad patres geht!

Die genaueste Kenntniſs von der *Beschaffenheit der Arzneimittel* ist demnach für den Arzt zum Heilen der Krankheiten eben so nothwendig, als die genaueste Kenntniſs von der *Beschaffenheit des menschlichen Körpers*.

Die Aerzte älterer Zeiten waren in der Kenntniſs der Arzneimittel vor manchen unserer heutigen hochberühmten Pathologen weit voraus, und trotz ihrer im Verhältniſs geringen anatomischen Kenntnisse und ihrer zum Theil verwirrten physiologischen und pathologischen Begriffe waren sie im Heilen der Krankheiten oft höchst glücklich. — Wer kennt nicht einen Hippokrates, der als Heilkünstler ein Muster für alle Zeiten bleiben wird! Wie beschämt aber derselbe manche heutige Aerzte in der Kenntniſs der Arzneimittel!

Wie viel haben wir dennoch vor jenen Zeiten voraus? Auf welcher Stufe der Ausbildung stehen alle Zweige der Naturwissenschaft gegen damals? Allerdings ist darum auch das Studium derselben weit beschwerlicher und zeitraubender. Man verlangt nichtsdestoweniger vom Mediciner, dafs er alle diese Zweige, deren jeder zum genauen Studium oft ein Menschenalter erfordert, in Extenso studire, wenigstens höre! Auf das Mifsverhältnifs hierin mit der dem Studirenden zugemessenen Zeit und seinen Fähigkeiten war man schon längst aufmerksam; aber wie soll ihm abgeholfen werden?

Jeder Lehrer der Naturwissenschaft hält in der Regel den von ihm cultivirten Zweig für höchst wichtig, ja oft für den wichtigsten, und wer will ihm dieses verdenken? Jeder trägt, so viel als möglich, was er weifs, vor; dazu ist er als academischer Lehrer verpflichtet. Denn die Zuhörer sind sehr verschieden, was dem einen zuviel dünkt, genügt dem andern kaum.

Dieses alles soll sich der Mediciner als Propädeutik zu seinem Studium zu eigen machen, dafs dieses unmöglich ist, ist leicht einzusehen, und das Meiste, oft kaum halb Verstandene, geht schnell wieder ganz verloren. Durch die zu diesen Studien nothwendige Zeit bleibt in der Regel für das Studium der *angewandten* Zweige der Naturwissenschaft wenig mehr übrig, daher diese oft ganz vernachlässigt werden, und ohne wiederholte Recapitulation und beständiges Fortstudiren verschwinden auch sie dem Gedächtnifs meistens mehr oder minder schnell wieder und der Studirende hat von seinem Fleifs wenig Ausbeute. Er sollte darum durch Beispiele, die zugleich in sein Fach einschlagen, die wesentlichsten Sätze immer aufs Neue sich zu vergegenwärtigen suchen, und der Arzt das Studium der Pharmacie nicht zu spät, sondern gleich Anfangs beginnen, so dafs er mit Anatomie Hand in Hand sie fort cultivirt, dann erwächst ihm hieraus doppelter und bleibender Gewinn.

Es kann hiebei keineswegs die Absicht seyn, den Arzt zugleich zum practischen Pharmaceuten bilden zu wollen. Aber kennen muſs er die Arbeiten möglichst genau; dies ist zur genauen Kenntniſs der Arzneimittel eben so nothwendig, als zum Studium der Anatomie. Und ein Arzt kann auch ein kenntniſsreicher Anatom seyn, wenn ihm die practische Habilität mit dem Messer abgeht. *) Auch wolle man uns, indem wir dem Arzte das Studium der Pharmacie in möglichster Ausdehnung, als zu seinem Beruf unentbehrlich empfehlen, nicht in der Art miſsverstehen, als ob wir den ungeheuern Wust aller Simplicia und Composita des Mittelalters ohne alle Auswahl und Ordnung durcheinandergeworfen wieder einzuführen beabsichtigen. Nichts weniger als dieses! Auch wir sind der Ueberzeugung, daſs man in *concreten* Fällen mit wenigen und einfachen Mitteln ausreiche. Aber welche braucht man nur allein? Welche sind nothwendig und welche entbehrlich? Dieses wird für *alle* Fälle schwerlich so leicht zu ermitteln seyn. Wir wenigstens gestehen, auſser Stand zu seyn, hierin eine strenge Auswahl zu treffen!

Mit Anmaſsung, die öfter mit Unwissenheit gepaart ist, ist es freilich leicht über den Werth oder Unwerth eines Mittels abzusprechen. Ist dieses aber Auswahl?

Die neuern Pharmacopöen streben alle darnach, nur wenige Mittel als officinell aufzunehmen. Vergleichen wir sie aber sämmtlich nur in Europa, gehen wir von Petersburg bis Lissabon, so sehen wir eine Menge Abweichungen bei der

---

*) Es ersetzt darum auch das Hören der sogenannten *Materia Medica* dem Arzt die Pharmacie keineswegs. Ohnehin kann hier wenig für die Kenntniſs der Arzneimittel geschehen, da der Lehrer beim Vortrag sich zugleich auf den therapeutischen Theil, und dieses meistens vorzüglich, ausdehnt, und das bloſse Vorzeigen einzelner Müsterchen von Droguen u. s. w. nützt wenig.

Auswahl. Noch mehr ist dieses bei einzelnen Aerzten selbst der Fall. Jeder bildet sich einen, wenn auch zum Theil kleinen, Kreis von Mitteln, der *ihm* angeblich genügt, aber diesen finden wir in jedem Lande, ja oft in jeder Stadt oder Flecken, wo Aerzte sind, sehr abweichend; so daſs, wenn man alle Arzneimittel zusammen nimmt, die als gesetzlich aufgenommen sind, oder von Aerzten weiter verschrieben werden, eine solche Summe herauskommt, als nie eine Pharmacopöe zu irgend einer Zeit enthielt!

Wollen wir uns nun anmaſsen, nur das, was wir als nothwendig erachten, sey es wirklich und allein, alles übrige aber überflüssig? Dies wäre doch, meinen wir, den Dünkel etwas zu weit getrieben. Es bleibt demnach für den gebildeten Arzt, unserer Meinung nach, nichts übrig, als sich mit *allen* als Arzneimittel angewendeten Substanzen so genau wie möglich bekannt zu machen. Nur dann, glauben wir, kann er seine Kunst ausüben, wie er soll! Man wende nicht ein, die Masse von Mitteln könne ihn eher bei ihrer Anwendung verwirren. Gediegene Kenntnisse verwirren nie, nur Halbwissen kann leicht Verwirrung veranlassen.

Freilich ist der Arzt, dessen Kreis von Kenntnissen in den Heilmitteln klein ist, bald fertig; weiſs er nichts mehr, so hat auch sein Wirken ein Ende! Es wäre daher am bequemsten, diesen immer enger zu ziehen, und so käme man am Ende dahin zu behaupten, was nicht mit 2 bis 3 ausgewählten (Mode-) Mitteln geheilt werden kann, ist auch mit nichts Anderem zu heilen!

Bedenkt man jedoch auf der andern Seite die unendliche Mannigfaltigkeit in der Individualität, die unendlichen Nüancen in den Krankheitsformen, so springt schon von selbst die Nothwendigkeit groſser Verschiedenheit in der Auswahl der Mittel bei einzelnen Fällen in die Augen. Eben so zahlreich und verschieden sind aber auch die Arzneimittel!

Die neuere Chemie lehrte uns eine grofse Zahl charakteristischer organischer Stoffe kennen, die gewifs eben so verschieden in ihren Wirkungen sind, als in ihren physischen und chemischen Eigenschaften. *Gentianin, Salicin, Santonin* sind unter sich sehr verschiedene Substanzen, und niemand wird sie jetzt, wie früher ähnliche Mittel, unter dem gemeinsamen Namen *Bitterstoffe*, als in ihren Wirkungen gleich, zusammenwerfen, und so kennen wir noch viele andere, von denen man früher keine Ahndung hatte. Ja es ist mehr als wahrscheinlich, dafs in jeder Pflanzenfamilie, oft in jeder Gattung, nicht selten in einzelnen Arten eigenthümliche Stoffe enthalten seyen, denen die Pflanzen ihren besondern Typus zu verdanken haben.

Bis jetzt wurden aber die meisten dieser Stoffe noch nicht als Arzneimittel angewendet; sie stehen blos als chemische Raritäten da, und sind für den Arzt gleichsam nicht vorhanden. Nur *Chinin* hat Gnade gefunden! Aber die übrigen rein dargestellten Stoffe sind nicht weniger würdig in den Arzneischatz aufgenommen zu werden.

Man wendet ein, der Mensch ist keine Maschine, die zu Versuchen dient. Es ist Pflicht des Arztes, bei der Erfahrung stehen zu bleiben, und nichts Neues ohne die gröfste Vorsicht und die umsichtigste Prüfung aufzunehmen. Dieser Einwurf ist nur scheinbar. Diese Mittel sind nicht neu, sondern nur *rein*. Was in Belladonna und Conium wirkt, ist Atropin und Coniin; darüber hat die Erfahrung entschieden. Aber in den Blättern dieser Pflanzen sind die Stoffe oft in höchst verschiedener Menge vorhanden! darum mufs auch ihre Wirkung immer unsicher seyn, und der Arzt macht somit wirklich beim Verschreiben der Pflanzentheile und ihrer bisherigen Präparate oft sehr schwankende Versuche, während sich die Wirkung der reinen Substanzen mit fast mathematischer Gewifsheit bestimmen läfst. Welch ein unend-

licher Gewinn erwächst hieraus der Medicin! *) Die *genaueste Kenntnifs* aller dieser Stoffe, so wie aller Arzneimittel überhaupt, ist demnach dem Arzte, wir wiederholen es, gewifs höchst nothwendig; denn wir sollten doch meinen, ein Mann, dem eine grofse Auswahl von Mitteln zu Gebote steht, werde, bei gleichen übrigen Kenntnissen, in verzweifelten Fällen mehr

---

*) Dafs die Aerzte etwas mifstrauisch in die durch die Chemiker angepriesenen neuen Mittel sind, ist ihnen indessen keineswegs ganz zu verdenken. Die frühere (neuere) Chemie der französischen Schule trat mit grofser Anmafsung auf und verwarf alles, was nicht in ihren Kram pafste. Dadurch wurden manche Mittel in den Hintergrund gedrängt, von deren Wirksamkeit man sich aber später wiederholt überzeugte, und wovon man auch in nachfolgender Zeit den Grund chemisch nachweisen konnte. Dieser Vorwurf der Anmafsung kann aber der jetzigen Chemie nicht mehr gemacht werden, da sie alles nach allen Seiten aufs sorgfältigste prüft, und nicht eher etwas anpreist, als bis die angezeigte Wirkung unwiderleglich erwiesen ist. (Einzelne Ausnahmen von Oberflächlichkeit stofsen diese Wahrheit nicht um.) Der Arzt ginge daher hierin einen retrograden Weg, während alle Naturwissenschaften rasch vorwärts gehen, wollte er diese neuen Entdeckungen ignoriren. Freilich enthalten die Pflanzen öfter verschiedene wirksame Theile, die bei der Gesammtwirkung in Betracht gezogen werden müssen. Chinin ist nicht China, und Morphium nicht Opium; denn in ersterer ist noch Gerbestoff, Chinasäure u. s. w., in letzterem z. B. noch Codein, Narcotin, Narcein und anderes enthalten, welche dessen Wirkung mit bestimmen. Es müssen darum *alle* diese Theile genau, sowohl einzeln als in ihrer Gesammtwirkung, studirt werden Bequemer ist es freilich, man greift wieder nur zur Rinde oder zum Opium zurück. Aber haben wir hier sichere Mittel? Die Erfahrung lehrt, dafs der Gehalt der erstern an wirksamen Theilen sehr abweichend ist, eben so in letzterem; ja man weifs, dafs z. B. der Morphiumgehalt im Opium von 6 bis 40 Theilen in derselben Menge schwankt! Hat man nun, wenn man Tinctura Opii, Laudanum liquidum u. s. w. verschreibt, ein sicheres Mittel?

leisten können, als einer, dessen Kenntnisse nur auf wenige beschränkt sind!

Es leidet gewiſs keinen Zweifel, daſs die Medicin bei umfassender wissenschaftlicher Kenntniſs der Arzneimittel von Seiten des Arztes weit mehr prosperiren würde, als dies bis jetzt der Fall ist. Das Haschen nach Neuem, das Wiederaufwärmen des Alten, alles dieses und so vieles andere, zum Theil Absurde, was der neuern Medicin nicht eben zur Zierde gereicht, würde nicht aufgekommen seyn, hätte die Kenntniſs der Arzneimittel bei den Aerzten mit den übrigen Zweigen ihrer Doctrin gleichen Schritt gehalten!

Wie wichtig ferner dem Arzte gründliche pharmaceutische Kenntnisse bei Ausübung seiner Kunst, beim Receptverschreiben, was Form und Mischung betrifft, sind, braucht nicht erst auseinandergesetzt zu werden; denn nur sie leiten ihn bekanntlich sicher und verwahren ihn vor Miſsgriffen, die den Apotheker oft in Verlegenheit setzen und ihn in dessen Augen herabsetzen. Und wie kann auch ein Mann, der nicht die gehörigen Kenntnisse hierin hat, die Aufsicht über eine Apotheke führen, wenn ihm diese, als Staatsarzt, von der Regierung anvertraut wird?

Ein gründliches wissenschaftliches Studium der Pharmacie ist ferner dem Apotheker gleichfalls ganz unentbehrlich, wenn er nicht bloſse Receptir- und Laborir-Maschine bleiben will, die nur so lange in ihrem Gleise bleibt, als ihr nichts Auſsergewöhnliches vorkommt, aber stille steht oder oft unheilbringend ausgleitet, sobald ihr etwas Unbekanntes aufstoſst.

Noch immer herrscht hie und da das Vorurtheil bei einzelnen Apothekern, daſs Gehülfen auf Universitäten verdorben und öfters für das Geschäft unbrauchbar werden.

Wir müssen diesem nach vieljähriger Erfahrung durchaus widersprechen. Denn wer auf die Universität geht, sich weiter auszubilden, und mit gediegenen Kenntnissen bereichert zu seinem Stande zurückkehrt, denkt nicht daran, sich den unvermeidlichen Lasten desselben entziehen zu wollen. Er wird mit mehr Freudigkeit die erworbenen Kenntnisse anwenden und gewifs ein in jeder Hinsicht brauchbarer Arbeiter seyn. — Nur solche Individuen möchte der erwähnte Vorwurf treffen, welche ihre Zeit auf Academien nicht gut anwenden, und anstatt Kenntnisse Arroganz zurückbringen; solche Ausnahmen trifft jedoch nur die Personen, keineswegs die Universitäten.

Was hier kurz auseinandergesetzt wurde, kam schon öfter zur Sprache; allein nicht oft genug kann eine Wahrheit wiederholt werden, und wir glauben, dafs es jetzt mehr als je an der Zeit ist Aerzten sowohl als Pharmaceuten das ernsteste Studium der jetzt so hoch ausgebildeten, in die gesammte Medicin so tief eingreifenden Pharmacie zu empfehlen.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die thierische Electricität;

von

C. Mateucci, Professor in Florenz.

(Von dem Verfasser für die Annalen mitgetheilt.)

Obgleich man seit ziemlich langer Zeit eine Electricität der Thiere annimmt, muſs man doch gestehen, daſs es uns noch an einem hinreichend klaren und genauen Factum fehlt, welches ihr Vorhandenseyn in dem Organismus beweist.

Wollaston versuchte zuerst die thierischen Absonderungen mit Hülfe der Electro-Chemie zu erklären: »Indem ich diese Erscheinung näher untersuchte, erhielt ich mit der Säule Flüssigkeiten, deren chemische Natur denen der Nieren und der Leber analog war (?). Ich habe auch die Zersetzung der Metallsalze, welche in den Kreis gebracht wurden, gezeigt, in welchem Falle die Oxyde in die Galle, und die Säuren in den Harn übergingen. Aber alles dieses war nicht hinreichend, um das Daseyn des electrischen Zustandes der Absonderungsorgane zu beweisen; man muſs das Gegentheil der ungezeigten Sache annehmen.

Herr Donné ist endlich dahingelangt, in einer Arbeit, welche der Academie der Wissenschaften den 27. Jan. 1834 vorgelegt ist, das Daseyn des entgegengesetzten electrischen Zustandes der Haut und des Schleimhäutchens des Mundes zu zeigen; auch zwischen dem Magen und der Leber aller Thiere hat er sehr starke electrische Strömungen gefunden. Die Thatsache ist auſser Zweifel, und erneuert sich täglich in derselben Art und demselben Grade als Herr Donné beobachtet hat. Es ist indessen sonderbar, daſs er diese Strö-

mungen durch die Thätigkeit der Säuren und Alkalien, welche sich durch die verschiedenen Organe trennen, hat erklären wollen. Indem ich über die schwachen alkalischen Eigenschaften und Säure der abgesonderten Flüssigkeiten, und über die unvollkommene Leitung der gröfsern Zahl der organischen Substanzen nachdachte, habe ich an der Wahrheit dieser Theorie gezweifelt, und bin bald dahin geführt worden, wie in früherer Zeit, diese alkalischen und sauren Substanzen als erzeugt durch den entgegengesetzten electrischen Zustand der Absonderungsorgane zu betrachten. Die Art des Stromes begünstigte endlich diese Voraussetzung. Aber wie es möglich wäre, dies durch die Erfahrung zu entscheiden, wollte ich versuchen. Der Beweisgrund ist einfach: Wenn der Strom die abgesonderten Säuren und Alkalien in Thätigkeit erhält, so mufs er ohne Zweifel nach dem Tode des Thieres dauern, weil diese nicht verschwinden. Bei einem Kaninchen, dessen Magen und Leber ich mit den Platinspitzen eines sehr empfindlichen Galvanometers berührte, erhielt ich eine Abweichung von 15 bis 20°; ich habe alle Blutgefäfse und mit diesen die Nerven abgeschnitten, welche an den vordern Unterleib über dem Zwergfell gehen. Indem ich den Versuch wiederholte, fand sich die Abweichung auf 3 bis 4° zurückgeführt; nachdem endlich der Kopf des Thieres abgeschnitten war, erhielt man gar nichts mehr. Indem ich einen Metallfaden in das Rückenmark führte, und so starke Zusammenziehung bewirkte, konnte ich einige Mal auf kurze Zeit die Abweichung wieder hervorbringen. Ein sehr beschleunigter Tod war hier zu Hülfe zu nehmen, und ich mufste hier von der Blausäure Gebrauch machen. Ich habe angefangen, bei einem andern Kaninchen die Ströme des Magens und der Leber zu beobachten. Man führt in das Innere der Brust das Ende einer Glasröhre, die mit einer Retorte in Verbindung steht, aus welcher die entwickelte Schwefelwasserstoffsäure über Quecksilbercyanür gehen mufs. Dem Tod, welcher sehr schnell erfolgt, gehen in diesem Fall einige

convulsivische Bewegungen voran. Der Strom zeigt sich und verschwindet, sein Daseyn scheint mit Stöfsen verbunden zu seyn und erscheint wie durch einen Ruck; er verschwindet endlich ganz, und es ist nicht mehr möglich ihn zu beobachten. Es ist unnütz zu sagen, dafs ich immer nach dem Tode und dem Aufhören des Stromes die Säuren und die alkalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten der Leber und des Magens geprüft habe. Bei einer grofsen Anzahl von Fröschen habe ich auch diese Resultate bewährt gefunden. Ich führe endlich als Gegenprobe an, dafs man die Ströme noch beobachtet, selbst nachdem man die Säure des Magens durch irgend ein Alkali entfernt hat. Also im Leben und durch das Leben existiren und zeigen sich diese electrischen Zustände.

Es bleibt jetzt noch übrig zu sehen, durch welche Organe diese Electricität den Körper durchläuft und durch welche sie sich zeigt. Herr Pouillet zeigt in einem Aufsatze an, welcher seit langer Zeit in dem Journal de Magendie veröffentlicht ist, dafs er niemals dahin gekommen sey die electrischen Ströme zu beobachten, indem er die Nerven mit den Platinspitzen des Galvanometers berührte. Herr Nobili hat angezeigt, sicherlich einen Strom zwischen den Muskeln und den Nerven eines präparirten Frosches beobachtet zu haben. Endlich habe ich noch zuletzt angezeigt, einen electrischen Strom entdeckt zu haben, indem ich mit den Platinplatten, welche mit dem Galvanometer in Berührung standen, die beiden Enden der abgeschnittenen pneumogastrischen Nerven verband.

Ich bin gar nicht erstaunt über die Resultate, welche Herr Pouillet erhalten, und habe immer die Resultate des Herrn Nobili bewähren können, nachdem ich beobachtet hatte, dafs ein selbst sehr starker Strom einer Säule von 10 Plattenpaaren, welche durch einen präparirten Frosch ging, niemals die Organe des Thieres verliefs, um auf den Faden des Galvanometers überzugehen. Wenn dieser Strom durch

die Muskeln allein, durch die Nerven, oder durch die Muskeln und Nerven geht, so wird der Galvanometer, in die Mitte gestellt, niemals berührt; immer ist im Gegentheil der Frosch stark in Bewegung gesetzt. Ich habe den Schenkelnerven eines Frosches isolirt, indem ich alle muskeligen Theile abschnitt: derselbe Strom, immer Convulsionen erregend, hat niemals den Nerven verlassen, um auf den Faden des Galvanometers überzugehen, dessen Spitzen die Oberfläche der abgeschnittenen Muskel berührten. Endlich, indem ich den Muskel unberührt liefs, habe ich den Nerven abgeschnitten, und die Spitzen um die Platinplatten des Galvanometers gebunden; der electrische Strom der Säule erregte in diesem Falle nur ganz schwache Zuckungen, und eine fast unmerkliche Abweichung liefs sich an der Nadel wahrnehmen. Diese Resultate lassen sich beobachten, welche auch die Richtung des Stromes im Verhältnifs zur Verbreitung der Nerven sey. Aufserdem aber mufste ich auf meine letzten Erfahrungen über die pneumogastriques zurückkommen, und indem ich sie mit aller nur möglichen Genauigkeit wiederholte, mufste ich gegen meine Erwartung beobachten, dafs nicht jeder Strom sich in diesen Nerven zeigt, und dafs man es zuweilen fremdartigen Ursachen zuschreiben mufs, wenn er sich zeigt.

Der entgegengesetzte electrische Zustand existirt also in den lebenden Organen, welchen mit aller Wahrscheinlichkeit die Absonderungen zuzuschreiben sind, aber jedes bekannte Mittel zeigt uns nicht, durch welche Organe sie durchgehen und sich zeigen können. Diese Electricität ist uns durch die Organisation verborgen. In dem Zitterfisch mufs man dies Geheimnifs suchen. Es ist hier noch Vieles zu erforschen übrig.

Experimental-Untersuchungen über einige Atomgewichte;

von
Edward Turner,
Professor der Chemie an der Universität zu London.

(Von dem Verfasser für die Annalen mitgetheilt.)

Diese Mittheilung ist als Fortsetzung einer frühern Arbeit über die Zusammensetzung des Baryumchlorides zu betrachten, welche in den Philosophical transactions von 1829 erschienen ist; sie bezweckt hauptsächlich die relative Genauigkeit und Richtigkeit derjenigen Atomgewichte zu entscheiden, welche einestheils von den brittischen Chemikern, anderntheils von denen des Festlandes angewendet werden. Die Analyse des Chlorbaryums mußste deswegen vorangehen, weil Dr. Thomson, an dessen Versuche die meisten englischen Chemiker sich halten, mittelst dieser Verbindung so viele Resultate erhalten hat, daſs — angenommen er hätte sich in der Zusammensetzung des Chlorbaryums geirrt, dies nothwendig einen groſsen Theil seiner Aequivalententafel ändern müſste; andrerseits aber, wenn die Annahmen Thomson's sich als richtig erwiesen, Berzelius in einen bedeutenden Irrthum gefallen seyn müſste, und seine Zahlen werden auf dem Continent fast allgemein angenommen.

Ein Resultat jener Untersuchung war schon, daſs sich Thomson bewogen fand, (in einer neuen Ausgabe seines System of Chemistry) selbst das Mischungsgewicht des Baryums von 70 auf 68 abzuändern. Hieraus folgt denn, daſs Vieles, was derselbe in seinen »ersten Regeln der Chemie« aufgestellt hat, nun sich anders verhält, sich widerspricht, und nicht zu den Folgerungen berechtigt, welche daraus zu flieſsen scheinen. Ferner wurde bewiesen, daſs Thomson's Atomgewichte für Silber und Chlor eben so unzu-

verlässig sind, als dessen Ansichten über die Zusammensetzung der Verbindungen des Sauerstoffs mit Phosphor, Arsenik und Antimon, welche er jedoch selbst kürzlich aufgegeben hat. Auch wird dessen Analyse des Zinksulphates, nach Thomson's eignen Worten: »die Grundlage, auf welche er das ganze Lehrgebäude der Atomgewichte der Körper zu errichten strebte«, gänzlich verworfen.

Nachdem hiedurch darauf hingewiesen ist, wie die von den englischen Chemikern angenommenen Atomgewichte, obgleich annähernd ziemlich richtig, im Ganzen genommen aber doch auf unzulänglichen und unrichtigen Beweisen beruhen, folgt eine Aufzählung der genauen Versuche, die gemacht wurden, um die Aequivalente des *Bleis, Chlors, Silbers, Baryums* und *Stickstoffs* zu bestätigen.

Aequivalent des Blei's.

Die Differenz der Zahlen, welche Berzelius hierüber bekannt machte (Sauerstoff = 8, Blei 103,42 und 103,64), scheint dem Verfasser als zu bedeutend. Diese Resultate waren auf directem Wege durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoffgas erhalten worden. Hier können leicht Irrungen entstehen, einestheils durch die Neigung des Bleioxydes, sich mit den Kieselbestandtheilen der Glasröhre zu vereinigen und so der Reduction zu entgehen, andrerseits auch durch die Leichtigkeit, mit welcher eine Verflüchtigung erfolgt, wenn eine Gasart über die Oberfläche einer heifsen Flüssigkeit streicht; auf ähnliche Art könnten durch den Wasserstoff Bleitheilchen entführt, und dadurch an Sauerstoff zu viel erhalten werden. Wegen dieser ungleichen Resultate schlägt der Verf. einen andern Weg ein, untersuchend, wieviel *Bleisulphat* erhalten wird bei gegebenen Gewichten von *metallischem Blei* und *Bleiprotoxyd*.

Verwandlung des metallischen Blei's in Sulphat.

Das vollkommen gereinigte Metall wurde in die hinlängliche Menge eines Gemisches von Salpeter- und Schwefel-

säure, mit 1 Volumen Wasser verdünnt, getragen, der Säureüberschufs in einer Platinschale verdampft, und das Bleisulphat sodann in derselben Schale zur Trocknifs gebracht und in starker Spiritusflamme geglüht. Das Gefäfs wurde zuerst mit seinem Inhalt, sodann entleert, auf das genaueste gewogen. Es wurde sorgfälltig Acht gegeben, dafs nichts durch Umherspritzen verloren ging, und um die durch die Säuren und das Wasser etwa hinzugebrachten Unreinigkeiten zu ermitteln, eine der oben angewendeten Mischung gleiche Quantität verdampft, und das erhaltene Trockene (etwas schwefelsauren Kalk und Kali) = 0,03 eines Grans, von dem Gewichte des schwefelsauren Blei's abgezogen. Da ferner dieselbe Substanz einmal als Blei, und dann als Bleisulphat gewogen werden mufs, also in verschiedenem Zustande der Dichtigkeit, von 11,358 in dem einen, und von 6,298 in dem andern Falle, so mufs man sich des absoluten Gewichtes anstatt des scheinbaren bedienen, indem man zum Gewicht einer jeden dieser Substanzen in der Luft das Gewicht derjenigen Luft hinzusetzt, welche von ihr verdrängt wird. Doch ist dies wohl nur dann nöthig, wenn sich die Differenz bis zur zweiten Decimalstelle erstrecken sollte.

Mittel des erhaltenen schwefelsauren Blei's aus einem gegebenen Gewichte von metallischem Blei, aus vielen Versuchen:

	Blei.	Bleisulphat.
Berzelius	100 . .	146,401
Turner	100 . .	146,419
Angenommenes Mittel:	100 . .	146,41.

Verwandlung des Bleioxyds in Sulphat.

Bei der Zersetzung des neutralen salpetersauren Bleioxyds durch Hitze in einem Platintiegel wird dieser angegriffen, und das Protoxyd platinhaltig. Es wurde deshalb aus dem Subnitrate bereitet. Einer kalten Lösung des neutralen Nitrats wurde Ammoniak in kleinem Ueberschufs zu-

gesetzt, das weiſse Subnitrat getrocknet und in einem Platintiegel eine Stunde lang in Rothglühhitze gehalten. Das erhaltene Oxyd war pulverig, frei von Platin und schön citronengelb. — Ein gegebenes Gewicht dieses wurde in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure im Ueberschuſs niedergeschlagen, und dann wie oben behandelt. Es gaben 164,766 Gran des Bleioxyds, 223,948 Sulphat, also ein Verhältniſs von 100 zu 135,92. Das Bleisulphat ist demnach zusammengesetzt aus:

Bleiprotoxyd:	164,766	Gran.	100 —	73,575
Schwefelsäure:	59,177	—	35,92	26,425
	223,943		135,92	100,000

bringen wir dieſs nun mit dem vorhergehenden Versuche in Verbindung, daſs nämlich 100 Blei, 146,41 Sulphat geben, oder daſs 100 Sulphat 68,301 metall. Blei enthalten, so folgt daraus, daſs das Oxyd besteht aus:

Blei:	68,301	103,6
Sauerstoff:	5,274	8
	73,575	111,6

Nach diesen Resultaten kann das Blei sicher zu 103 Aquivalent angenommen werden; es kann nicht so hoch seyn als einige brittische Chemiker es annehmen, da nach den bei diesen gebräuchlichen Zahlen 100 metall. Blei hinreichten, um 146,16 Sulphat darzustellen, anstatt der 146,41, durch den Versuch erhalten; derselben Annahme zufolge würden 100 Bleioxyd 135,72 geben, anstatt der gefundenen Quantität von 135,92.

Äquivalent des Chlors.

Nach Berzelius geben 100 Th. chlorsaures Kali 39,15 Sauerstoff und 60,85 chlorichtsaures Kali, es entsprechen demnach 100 Chlorkalium 192,4 Silberchlorid. Nach den Versuchen des Verfassers geben 100 Theile Silber 132,8 Chlorsilber, demnach wäre das Äquivalent des Chlors 35,45.

Um nun damit die Zahl des Chlor-Äquivalents zu vergleichen, welche bei verschiedenen Prozessen erhalten werde, wurden folgende Versuche angestellt:

Chlorblei. Dessen Lösung wird mit kohlensaurem Natron zersetzt, die helle Lösung mit Salpetersäure gesäuert, und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Das wohlgewaschene kohlensaure Bleioxyd wird in Essigsäure aufgelöst und auf Chlor geprüft. — Das Quantum des Chlors wurde gefolgert aus der Menge des Chlorsilbers, und das des Blei's aus der Menge des Chlors. — Verhältniſs in zwei der gelungensten Versuche:

	I.		II.	
Blei	19,582 —	103,6	23,099 —	103,6
Chlor	6,708 —	35,48	7,901 —	35,43

So sehr dieſs mit den Resultaten des Berzelius übereinstimmt, so gänzlich ist es unvereinbar mit dem in England angenommenen Atomgewichte. Denn, gesetzt daſs die Äquivalente von Blei, Chlor und Silber angenommen werden zu 104, 36 und 110, so folgte hieraus, daſs 100 Theile Chlorblei 104,28 Theile Chlorsilber geben müſsten, anstatt der durch Versuche gefundenen 103,24.

Quecksilberoxyd. Zur weitern Beweisführung wurden vergleichende Analysen des Binoxyds und Bichlorids des Quecksilbers angestellt. — Aus dem Nitrate bereitetes, von Salpetersäure möglichst reines rothes Quecksilberoxyd wurde durch die Flamme einer Spirituslampe zersetzt, das Gas in einer engen Röhre über Silberstückchen und die Fläche eines Goldblättchens geleitet, und durch genaues Wiegen seine Quantität bestimmt.

Resultate:

	I.		II.	
Mercur.	144,805 Gr.	200,768	125,98 Gr.	199,968
Sauerstoff.	11,54 —	16	10,08 —	16

Eine Analyse mit käuflichem durch die Hitze bereiteten Quecksilberoxyd wurde ebenfalls vorgenommen. Einer Tem-

peratur von 600° ausgesetzt, verlor dieses etwas metall. Quecksilber, welches der Verfasser bei mehreren Proben, und wie er glaubt, durch die desoxydirende Kraft des Lichtes reduzirt fand. Die analysirte Probe enthielt aufserdem noch 0,01 fremde, feste Stoffe, etwas Kiesel, Zinnoxyd durch Eisen gefärbt, und etwas Kalk.

Resultate:

	I.		II.	
Mercur.	173,561 Gr.	200,94 —	114,294 Gr.	200,93
	13,82 Gr.	16 —	9,101 Gr.	16

Demnach scheint das Äquivalent des Quecksilbers nicht, wie die Britten annehmen, 200 zu seyn, sondern etwa 201.

Bichlorid des Quecksilbers. Von gereinigtem, wohlgetrocknetem Sublimat wurden 137,595 Gr. in warmem Wasser gelöst und durch salpetersaures Silber zersetzt; das mit salpetersäuerlichem Wasser gewaschene Silberchlorid belief sich im geschmolzenen Zustand auf 144,374 Gr., das Äquivalent von 35,659 Chlor.

Der Sublimat besteht, wie es scheint, demnach aus:

Mercur.	101,936 —	201
Chlor.	35,659 —	70,31

was für das Chlor ein Äquivalent von 36,16 giebt. Da bei diesem Versuche der Verfasser jedoch bemerkte, dafs etwas von dem Bichlorid des Quecksilbers geneigt ist, sich mit dem Silberchloride zu vereinigen und beim Schmelzen des letztern verjagt, einen Verlust an Chlor verursacht; so zersetzte er den Sublimat mit reinem Kalk, neutralisirte mit Salpetersäure und bestimmte das Chlor durch salpetersaures Silber auf die gewöhnliche Weise. Nach drei verschiedenen Versuchen wurde für Chlor folgendes Äquivalent erhalten:

35,214 — 35,28 — 35,26.

Calomel, wurde auf gleiche Weise mit Kalk zerlegt wie Sublimat, und gab als Mittel:

35,35.

Vergleicht man nun die Zahlen zusammen, welche Äquiva-

lente des Chlors darstellen, je nach den vier Arten, nach welchen sie, wie erwähnt, bestimmt wurden, so lieferten:

	Chlorsaur. Kal. n. Berzelius.	Bleichlorid.	Sublimat.	Calomel.
Äquival. des Chlors.	35,45	35,45	35,28	35,26

und das Äquivalent des Chlors ist demnach begränzt von 35,28 und 35,45, das Mittel, 35,33.

Obgleich nun diefs das Resultat von vier verschiedenen Methoden ist, so dient doch ein Körper allen zur Basis der Berechnung, nämlich die Zusammensetzung des Silberchlorids. Dr. Prout sagt aber, dafs Silberchlorid immer Salzsäure abgibt, und vermuthet, dafs dieser Verlust Einflufs äufsern mag auf die Bestimmung des Atomgewichts des Chlors. Genaue Untersuchungen, die der Verfasser darüber anstellte, ergaben ihm, dafs reines Silberchlorid bei 300° F. getrocknet werden kann, ohne irgend einen Verlust an Säure, wenn Licht und organische Stoffe entfernt sind. Wurde dieses trockne und weifse Chlorid in einem Tiegel erhitzt, so entstand etwas Säure, hinreichend um Lakmus zu röthen, grade als die Farbe des im Schmelzen begriffenen Chlorides dunkler ward. Diefs fand sich bewährt. Es wurde versucht diesen Verlust zu bestimmen, doch er belief sich auf die kaum merkliche Quantität von 0,01 Gr. bei 41 und 90 Gr. Chlorid. — Wenn übrigens das getrocknete Chlorid an der Luft erkaltet, und nur wenig Luft und Feuchtigkeit aufnimmt, so ist der Verlust bemerklicher. Mit Seesalz (Kochsalz) niedergeschlagenes Chlorid ist, auch noch so sorgfältig gewaschen, doch immer geneigt etwas salzsaures Natron festzuhalten, und dann mag allerdings mehr Säure entwickelt werden.

Obgleich nun aus den vorstehenden Versuchen erhellt, dafs Dr. Prout's Einwurf von wenig Belang ist; so darf doch bei einem Punkte von so grofsem praktischen und theoretischen Interesse nichts versäumt werden, was Uns über diesen Gegenstand nähere Beleuchtung verschafft, wefs-

halb der Verfasser aus einer Analyse des Sublimats gradezu das Quecksilber nachzuweisen sucht, welches er enthält. Die Reduction des *Bichlorids* des Quecksilbers wurde sodann folgendermaſsen bewirkt. — Zu einem bestimmten Gewichte desselben, in Wasser gelöst, wurde reines *Zinnprotochlorid* im Ueberschuſs gesetzt, das Gemisch einige Minuten gekocht, und fast sämmtliches in einer breiten Kugel erhaltene Quecksilber gewaschen, und unter der Glasglocke neben Schwefelsäure getrocknet, indem man zuletzt die Luft verdünnte.

Resultate:

	I.	II.
Mercur.	44,782 — 201,	73,09 — 201,
Chlor.	15,90 — 71,366	25,97 — 71,413

Obgleich der Verfasser diese Versuche nicht als vollkommenst genau aufstellen mag, so glaubt er doch das möglichst entsprechende geleistet zu haben, indem sie, als richtig angenommen, beweisen, daſs das Äquivalent des Chlors geringer seyn mag als 35,7, aber daſs es nicht gröſser seyn kann.

Ohne nun die Untersuchungsmethode in Anschlag zu bringen, legen wir die wirkliche Zahl zwischen 35,28 und 35,45, eine Reihe, die durch noch genauere Versuche noch beschränkt zu werden vermag. Würde 35,35 als Äquivalent des Chlors angenommen, so müſste nach der Zusammensetzung des Silberchlorids 107,78 das Äquivalent des Silbers seyn, welchem jedoch die unten erwähnte Analyse des salpetersauren Silbers widerspricht. Es nimmt also der Verfasser als Mittel seiner eigenen Resultate und der neuesten Zahlen von Berzelius, und als die dem Silber am besten entsprechende Zahlen

35,42 Äquivalent des Chlors.

Äquivalent des Silbers.

Der Verfasser giebt die Methode dieſs aus dem Silberoxyd oder aus schwefelsaurem Silber abzuleiten, als unzuläng-

lich auf. Er zieht es vor dasselbe aus der Zusammensetzung des Silberchlorids zu bestimmen, da frühere Analysen des Oxydes dienen konnten, die Äquivalente des Sauerstoffs und Chlors als Medium des Silbers zu vergleichen. Bei der Annahme, daſs 100 Th. Silber sich mit 32,8 Chlor vereinigen, wird das Atomgewicht des Silbers 107,92, — 108 oder 108,08 seyn, je nachdem man das Chlor annimmt zu 35,14, 35,42 oder 35,45 Atomgewicht.

Äquivalent des Baryums.

Bei der frühern Analyse, welche der Verfasser in den Philosophical transactions bekannt gemacht hat, fand er 100 Theile Baryum - Chlorid bestehend aus 65,984 Baryum und 34,016 Chlor; demnach wäre das Äquivalent des Baryums 68,7, das des Chlor 35,42. Mittel 68,7.

Äquivalent des Stickstoffs.

Es wurde bestimmt durch Analyse der Nitrate des Silbers, Bleis und Baryts.

Silbernitrat. Reines, geschmolzenes, salpetersaures Silber wurde gelöst, mit Salzsäure niedergeschlagen, unter Licht- und Luftausschluſs getrocknet, dann geschmolzen. Für Verunreinigung durch Wasser und Säure wurde vom ganzen erhaltenen Gewichte 0,01 eines Grans abgezogen. Mittel mehrerer Versuche:

100 Th. geschmolzenes *Silberchlorid* entsprechen 118,522 geschmolzenem *Silbernitrat.* Nach der Analyse des Silberchlorids enthalten 100 Th. 75,3012 metall. Silber entsprechend 80,87 Oxyd, wenn das Äquivalent des Silbers = 108 ist. Demnach enthalten 118,522 Th. Silbernitrat 80,87 Oxyd und 37,652 Salpetersäure, und wenn man von diesem Quantum Säure fünfmal den Sauerstoff des Silberoxydes wegnimmt = 27,844, so bleiben 9,808 Stickstoff. Das Aquivalent des Stickstoffs, nach diesen Zahlen berechnet, ist 14,09.

Bleinitrat. Reines, höchst trockenes salpetersaures Blei wurde gelöst und durch einen Ueberschufs von Schwefelsäure zerlegt. Das entstandene schwefelsaure Blei wurde sorgfältig gesammelt. Resultat:

109,307 Th. salpetersaures gaben 100 schwefelsaures Blei. Nun ist schon gezeigt, daſs letzteres enthält 73,575 Th. Oxyd und 68,301 metallisches Blei, folgt daraus für den Stickstoff 14,201 als Äquivalent.

Barytnitrat, aus natürlich kohlensaurem Baryt bereitet, durch Krystallisation gereinigt, wurde sonst in der Zerlegung wie das Blei behandelt. Resultat:

112,028 Barytnitrat gaben 100 schwefelsaur. Baryt, welcher enthält 65,669 Baryt und 58,8195 Baryum. Demnach würde sich das Atomgewicht des Stickstoffs auf
14,17 berechnen.

Das Äquivalent des Stickstoffs schwebt also in der Mitte von 14,09 und 14,201, — Mittel: 14,15, fast dasselbe, was Berzelius fand. Da übrigens bei all diesen erwähnten Methoden der geringste Irrthum sich fünfmal vergröſsert, in Schätzung der Zusammensetzung der Salpetersäure, so müssen die Chemiker doch immer einer direktern Methode den Vorzug geben, gegründet auf die genaue Bestimmung der Dichtigkeiten des Sauerstoff- und Stickgases, wie Dr. Prout vorschlägt.

Äquivalent des Schwefels.

Der Verfasser leitet dasselbe blos aus den oben angeführten andern Versuchen ab, und behält es sich vor dasselbe später speziell zu untersuchen, vermuthend, daſs es etwas mehr als das Doppelte des Sauerstoffs betrage.

100 Th. schwefelsaures Blei bestehen aus 26,425 Schwefelsäure und 73,575 Bleioxyd, welches letztere 5,274 Sauerstoff enthält. Die Schwefelsäure besteht also:

Schwefel.	10,603	—	16,083
Sauerstoff.	15,822	—	24,
	26,425	—	40,083

100 Th. schwefelsaur. Baryt bestehen aus 34,331 Schwefelsäure und 65,669 Baryt, welcher 6,8495 Sauerstoff enthält. Hiernach ist die Schwefelsäure:

Schwefel.	13,7825	—	16,087
Sauerstoff.	20,5485	—	24,
	34,3310	—	40,087

Aquivalent des Quecksilbers.

Die Versuche hierüber, welche Seefström und Donovan bekannt machten, erscheinen dem Verfasser als allzu abweichend von einander, als dafs sie zu einer richtigen nähern Bestimmung dienen könnten. Er zieht defshalb das Mittel aus den in der Abhandlung enthaltenen andern Versuchen, in welchen das Quecksilber eine Rolle spielt. Diefs wäre zwischen 200,93 und 202,18; angenommen als Mittel 202, hauptsächlich nach den Resultaten des Sublimats, der viel gleichförmiger und reiner erhalten werden kann als Calomel.

(Nun folgt noch eine Notiz über die Operationen mit dem Filtrum, wie sein Gewicht vor und nach der Arbeit sich am besten bestimmen lasse, und Filtra zu machen sind, die sehr starke, concentrirte Lösungen halten und sie klären.)

Hier folgt die tabellarische Zusammenstellung von Aquivalentenzahlen, nach des Verfassers eignen und den letzten Arbeiten von Berzelius und Thomson.

	Thomson.	Berzelius.	Turner.
Blei.	104	103,5598	103,6
Silber.	110	108,1285	108
Chlor.	36	35,412	35,42
Baryum.	70	68,5504	68,7

	Thomson.	Berzelius.	Turner.
Quecksilber.	200	202,5315 (Seefström)	202
Stickstoff.	14	14,1628	14,15
Schwefel.	16	16,0932	16,09.

Die Äquivalente, fährt er fort, von **Berzelius** bestimmt, sind im Allgemeinen wesentlich dieselben, wie die meinigen. Ich hatte beständig Gelegenheit mich sowohl von der ausgezeichneten Sorgfalt zu überzeugen, die er in seinen Versuchen beobachtet, als auch von der Offenheit, (Schönheit, fairness) mit welcher er hierüber berichtet. Seine Annahmen, direkt aus seinen eigenen Versuchen gezogen, sind in der Regel sehr grofse Annäherungen. Der Hauptunterschied zwischen Uns liegt in der Art die Aquivalente darzustellen:

Berzelius nämlich zieht ein Mittel aus seinen Resultaten und berechnet dann die Atomgewichte bis zu einer Zahl von Dezimalstellen, welche in der Regel den Grad der Annäherung weit übersteigen, den der Versuch rechtfertigt; ich hingegen berechne die äufsersten Äquivalente, und nehme ein Mittel aus ihnen, mit Weglassung aller Dezimalen, welche der ersten zweifelhaften Ziffer folgen. So sind die zwei letzten Dezimalen in seinem Äquivalent des Bleis nutzlos, da die Versuche von **Berzelius** es zweifelhaft lassen, ob das Äquivalent des Bleis nicht kurz vor 103,55 fällt, anstatt diese Zahl zu übertreffen. Dieser Zweifel, in Betreff des Bleis, wirkt auch auf die Äquivalente des Stickstoffs und Schwefels, so dafs es zweifelhaft ist, ob die Äquivalente dieser Stoffe nicht eher geringer seyn sollten anstatt gröfser als 14,16 und 16,09.

In Rücksicht der von den brittischen Chemisten angenommenen Zahlen ist es augenscheinlich, dafs sie in vielen Fällen mit den Versuchen nicht übereinstimmen. Atomzahlen, die man als richtig annimmt bis zu dem kleinen *Bruche einer* Einheit, erweisen sich als irrig bis zu *anderthalb*, ja bis zu *zwei Einheiten*.

Das Äquivalent des Silbers z. B. anstatt 110 zu seyn, ist genau oder höchst nah 108, und das Äquivalent des Baryums wurde von Dr. Thomson selbst von 70 auf 68 herabgesetzt Die Atomgewichte des Chlors und Bleis sind gleichfalls unrichtig, und so erfinden sich als irrig vier Quantitäten, welche angewendet worden sind zur Berechnung der Equivalente fast aller übrigen Grundstoffe. Unter solchen Umständen kann die Hypothese von Dr. Prout, unterstützt von Dr. Thomson, — dafs alle Atomgewichte einfache Multipla sind von dem des Wasserstoffs — nicht länger beibehalten werden. Ich gebe gern zu, dafs ein System ganzer Zahlen, als mäfsige Annäherungen betrachtet, mit Vortheil beibehalten werden mag zum Gebrauch der Mediziner, Studenten und Gewerbsleute; aber als strenger Vertreter der wissenschaftlichen Wahrheit, (Erkenntnifs) anwendbar auf alle Zwecke der Wissenschaft, ist diese Hypothese heutzutage unzuläfslich.

Möchte ich defshalb nicht mifsverstanden werden, ich denke hierdurch blos zu bestätigen, dafs die Versuche, durch welche man sich bestrebte die Wahrheit dieser Hypothese zu beweisen, ungenau sind. Ich möchte noch weiter gehen und erklären, dafs sie nicht allein die Augenscheinlichkeit als Stütze entbehrt, sondern auch abweicht von allen analytischen Nachforschungen, welche hierüber geführt werden. Ich spreche nicht ab, dafs einige Beziehung bestehen mag unter den Atomgewichten, aber bis jetzt hat noch Niemand irgend einen physikalischen Grund gegeben für das Vorhandenseyn einer solchen Beziehung; noch ist eine solche Beziehung überhaupt bis jetzt entdeckt worden; und noch weniger hat, wie mir scheint, die analytische Chemie den Grad von Vollkommenheit erreicht, welcher eine entscheidende Behauptung oder Absprechung ihres Daseyns rechtfertigen könnte. (? D. R.)

Thatsachen zur Geschichte des Aethers;

von

J. Liebig.

Ich bin vor einiger Zeit durch die Analyse des weinphosphorsauren Baryts zu dem Schlusse geführt worden, dafs die Säure in diesem Salze als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Aether betrachtet werden müsse. Dieser Schlufs mufste natürlich auch für die weinschwefelsauren Salze gültig seyn, aber die Wege, die man einschlug, um ihn für diese Klasse zu beweisen, zeigten nur, dafs sich ein Theil des Wassers ohne Zersetzung durch Wärme nicht entfernen lasse. Während dieser Zeit wurde durch Magnus in einer gediegenen Arbeit bewiesen, dafs der weinschwefelsaure Baryt nach der Formel $2SO_3\,EO + 2\,H_2O + BaO$ zusammengesetzt sey, es gelang ihm die Hälfte von dem darin enthaltenen Wasser durch die Wärme zu entfernen, und dieser Gegenstand schien gänzlich ins Reine gebracht zu seyn. Nach den Erfahrungen, die bis dahin vorlagen, war das getrocknete Salz als eine Verbindung von Schwefelsäure, Baryt und Weingeist zu betrachten.

Ich fand mich früher, einer kleinen Differenz in den Zahlen wegen, welche in meiner Analyse des Barytsalzes und in der Analyse von Magnus sich herausstellte, veranlafst, eine neue Untersuchung des nämlichen Salzes vorzunehmen; sie ist nicht publicirt worden, weil ihr Resultat vollkommen mit dem von Magnus erhaltenen übereinstimmte. Ich will diese Zahlen hier anführen weil sie später als Grundlage meiner Entwickelung der Aethertheorie benutzt wurden.

1,900 Grm.	weinschwefels. Baryt lieferten	0,800 Kohlens. u.	0,500 Wasser
2,000 —	— — —	0,860 —	0,635 —
2,500 —	— — —	0,040 —	0,690 —
6,400 —		2,700	1,826 Grm.

Die frühere Barytbestimmung zu Grunde legend, enthält dieses Salz schwefels. Baryt. 54,98

Schwefelsäure	18,89
Kohlenwasserstoff	13,52
Wasser	12,51

entsprechend der Formel $SO_3 + BaO = 54{,}97$

$$SO_3 \quad — \quad = 18{,}89$$
$$4CH_2 \quad = 13{,}41$$
$$3H_2O \quad = 12{,}79$$

dieſs ist also, wie man sieht, dieselbe Formel, welche Magnus aus seinen Versuchen entwickelt hat. Neuerlichst ist nun von Marchand eine Untersuchung über den Wassergehalt der weinschwefelsauren Salze bekannt gemacht worden, womit alle Verhandlungen über diesen Gegenstand geschlossen zu seyn scheinen. Diese Arbeit ist von doppeltem Interesse, einerseits beweist sie die Analogie der Zusammensetzung der weinschwefelsauren Salze mit den weinphosphorsauren, und dann zeigt sie auf eine wirklich überraschende Weise, wie wenig man im Allgemeinen Ursache hat, noch verwickelte Wege zu benutzen, um irgend eine Bestimmung zu machen, ehe die einfachsten versucht worden sind; er fand nämlich, daſs die weinschwefelsauren Salze ihren Wassergehalt mit der gröſsten Leichtigkeit in dem luftleeren Raume über Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur schon fahren lassen. Seine Resultate sind folgende: Weinschwefelsaurer Kalk, Baryt und Natron sind nack der Formel $2SO_3 + BaO\,(CaO, NaO) + EO + 2Aq$ zusammengesetzt, die beiden Atome Wasser können unter der Luftpumpe entfernt werden, so daſs das trockne Salz als eine Verbindung von 2 Schwefelsäure 1 At. Base und 1 At. Aether angesehen werden muſs.

Das Kalisalz enthält hingegen kein Krystallwasser, sowohl durch Bestimmung des schwefelsauren Kalis und der Schwefelsäure, als auch durch seine Verbrennung mit Kupferoxyd bewies Marchand, daſs dieses Salz im krystalli-

sirten Zustande Aether enthalte. Das Natronsalz schmilzt bei 90 — 100° ohne Zersetzung, und verliert dabei die Hälfte von seinem Krystallwasser, also genau so viel wie das Barytsalz unter denselben Umständen.

Diese Resultate waren für die Theorie der Aetherbildung zu wichtig, als daſs ich mich nicht aufgefordert fühlen sollte durch direkte Wiederholung der Versuche von Marchand eine Bestätigung derselben zu erhalten. Ich wendete dazu weinschwefelsauren Kalk in ausgezeichnet reinen und schönen Krystallen an. Dieses Salz wurde fein zerrieben so lange der Luft ausgesetzt, bis daſs das Pulver seine zusammenbackende Beschaffenheit gänzlich verloren hatte.

1,005 Grm. lufttrocknes Salz hinterlieſsen 0,424 schwefels. Kalk
2,074 = — — lieferten 1,108 Kohlensäure u. 0,800 Wasser.

Das Salz besteht mithin in 100 Th. aus

schwefelsaurem Kalk	42,18	
Schwefelsäure	24,61	
Kohlenstoff	14,71	Aether
Wasserstoff	2,99	Aether
Sauerstoff	4,81	Aether
Wasser	11,71	

Daraus berechnet sich folgende theoretische Zusammensetzung:

$$SO_3 + CaO = 41{,}79$$
$$SO_3 = 24{,}43$$
$$\left.\begin{array}{l} 4C = 14{,}90 \\ 10H = 3{,}04 \\ O = 4{,}87 \end{array}\right\} = 1 \text{ At. Aether}$$
$$2Aq = 10{,}96$$

1,467 lufttrocknes Salz verloren im luftleeren Raum über Schwefelsäure 0,165 Grm. Wasser entsprechend 11,2 p. c.

Dieses Resultat stimmt aufs Vollkommenste mit dem berechneten und den Versuchen von Marchand überein.

0,974 des über Schwefels. getrockneten Salzes hinterließen ferner nach dem Glühen 0,461 schwefelsauren Kalk = 47,32 p. c. Der Rechnung nach würden 100 Th. 46,91 schwefelsauren Kalk haben geben müssen. Daraus geht denn mit vollkommner Gewißheit hervor, daß die Versuche von Marchand, hinsichtlich der Zusammensetzung der weinschwefelsauren Salze als entscheidend angesehen werden müssen.

Das trockne krystallisirte weinschwefelsaure Kali verliert unter der Luftpumpe nichts an seinem Gewichte. Die Krystalle behalten ihre Klarheit und Durchsichtigkeit, es enthält, wie Marchand fand, kein Krystallwasser und muß als eine Verbindung von Schwefelsäure, Aether und Baryt angesehen werden. Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß über die Weinschwefelsäure nie die geringste Meinungsverschiedenheit statt gefunden haben würde, wenn die Chemiker von Anfang an dieses Salz in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen haben würden. Diese Versuche sind mithin vollkommene Bestätigungen der Analyse des weinschwefelsauren Kalks, welche Serrullas bekannt gemacht hat; man sieht, daß die Anerkennung einer guten Arbeit nie ausbleibt, wenn sie auch noch so spät kommen sollte. Marchand bezweifelt die Entstehung von Weingeist bei der Destillation von weinschwefelsaurem Kali mit gebranntem Kalk, einen Versuch, welchen Mitscherlich in seinem Handbuch anführt, diese Thatsache ist nichts desto weniger vollkommen richtig, es ist aber eine eben so gewisse Thatsache, daß neben Weingeist hierbei Weinöl und zwar Serrullas neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Vermischt man weinschwefelsaures Kali mit Kalkhydrat und erhitzt nicht über 200°, so erhält man lediglich Weingeist ohne daß sich die Mischung schwärzt. Wendet man an-

statt des Kalkhydrats gebrannten Kalk an, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche, mit Wasser vermischt, schwefelsaures Weinöl fallen läfst, giebt man gleich anfänglich eine starke Hitze, so schwärzt sich die Mischung und man erhält neben Weingeist und Weinöl noch ölbildendes Gas. Die Bildung des Weingeistes wird durch die Zusammensetzung des schwefelsauren Weinöls leicht erklärlich, dieser Körper enthält 2 Atome Schwefelsäure, ferner $8C + 18H + O$, addiren wir zu letzterem die Bestandtheile von

1 At. Weingeist $4C + 12H + 2O$

so erhalten wir $= 12C + 30H + 3O$

oder 3 Atome Aether.

Weinschwefelsaurer Kalk verhält sich genau wie das Kalisalz, im wasserfreiem Zustande, mit gebranntem Kalk destillirt, erhält man Weingeist und schwefelsaures Weinöl, im krystallisirten Zustande hingegen lediglich Weingeist.

Ich bin, von der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure ausgehend, auf einige Versuche geführt worden, die, wenn sie auch nicht gerade zu wichtig oder neu genannt werden können, ihrer Eleganz wegen für Vorlesungen angeführt zu werden verdienen. Wenn man nämlich 5 Th. krystallisirten weinschwefelsauren Kalk mit 1 Th. concentrirter Essigsäure, so wie man sie von getrocknetem Bleizucker mit Schwefelsäure erhält, der Destillation bei gelinder Wärme unterwirft, so erhält man eine grofse Menge des reinsten Essigaethers, er reagirt nicht sauer, und mit seinem Volumen Wasser geschüttelt, vermindert sich seine Quantität nur um $1/_{6}$, so dafs er also keine Spur Weingeist enthält.

Destillirt man ferner 20 Th. krystallisirtes weinschwefelsaures Kali mit 5 Th. Schwefelsäure, die mit 1 Th. Wasser verdünnt worden ist, so erhält man vollkommen reinen Aether. Dieser Versuch beweist aufs klarste, dafs durch Zersetzung der Weinschwefelsäure bei höherer Tempera-

tur der Aether gebildet wird, und dafs sie es ist, die ihn bei der gewöhnlichen Darstellung liefert. Der Versuch ist schon früher und mit demselben Erfolg von **Hennell** angestellt worden.

Erhitzt man concentrirte Weinphosphorsäure mit essigsaurem Kali, so erhält man ebenfalls reinen Essigäther.

Aetherschwefelsäure. Bekanntlich hat **Magnus** durch Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Alkohol oder Aether zwei neue Säuren entdeckt, welche einerlei Zusammensetzung haben; eine von diesen Säuren zersetzt sich mit grofser Leichtigkeit beim Erhitzen und liefert alsdann die andere Säure, welche eine bei weitem gröfsere Stabilität besitzt. In der Absicht, um zu entscheiden, ob diese Aetherschwefelsäuren nicht auf ähnliche Weise zusammengesetzt seyen, wie die von **Mitscherlich** entdeckte Benzolunterschwefelsäure, habe ich einige Versuche darüber angestellt.

Wenn man wasserfreie Schwefelsäure in überschüssigen Alkohol leitet, so kann neben der Entstehung der Aetherschwefelsäure die Bildung von Weinschwefelsäure durchaus nicht vermieden werden, man erhält, wenn die so kalt als möglich gehaltene Flüssigkeit mit Wasser vermischt und alsdann mit kohlensaurem Baryt gesättigt wird, ein Gemenge von weinschwefelsaurem Baryt und dem neuen ätherschwefelsauren Barytsalz; ich habe statt des Alkohols reinen Aether angewendet, und da, wie **Magnus** bemerkt hat, eine beträchtliche Menge Weinöl hierbei entsteht und dieses bei seiner Auflösung in Wasser ebenfalls reine Weinschwefelsäure erzeugt, so konnten, wie sich von selbst versteht, wenn jede Erhöhung der Temperatur vermieden wurde, auch bei der Anwendung des Aethers, die neuen Barytsalze nicht rein erhalten werden. Ich will den Gang beschreiben, dem ich als zweckmäfsig zur Darstellung dieser Verbindungen gefolgt bin, und zwar zuerst diejenige Aetherschwefelsäure und ihre Verbindungen, welche sich durch ihre Be-

ständigkeit und minder leichte Zersetzbarkeit vor der andern auszeichnet. Es wurde Aether bei o° mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt, wobei die Bildung von schweflichter Säure nicht vermieden werden konnte. Die syrupartige Flüssigkeit mit ihrem Volumen Aether vermischt und alsdann das vierfache Volumen Wasser zugesezt, mit dem Aether, der sich hierbei abschied, wurde der gröfste Theil des Weinöls, welches darin löslich ist, von der sauren Flüssigkeit getrennt. Die saure wässerige Flüssigkeit wurde nun etwa drei Stunden lang im Kochen erhalten, unter beständigem Zusatz des verdampften Wassers. Im Anfange des Kochens entwickelte sich Aether und schweflichte Säure, später Weingeist; man setzte es, wie bemerkt, fort, bis nicht der mindeste Geruch nach Alkohol mehr zu erkennen war. Die bräunliche Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, von dem schwefelsauren Baryt getrennt und abgedampft. Nachdem sie auf die Hälfte vermindert war, bemerkte man auf der Oberfläche die Bildung von einer kristallinischen Haut, und liefs sie jetzt erkalten, es setzten sich in der Flüssigkeit kristallinische, im Weingeist durchaus unlösliche Flocken ab, von welcher die übrige Flüssigkeit durch Vermischen mit ihrem gleichen Volumen Weingeist und Filtriren vollkommen getrennt werden konnte. Nach der Trennung dieser Kristalle gab die Flüssigkeit weiter bis zu einem dünnen Syrup abgedampft und sich selbst überlassen, regelmäfsige halbdurchsichtige Kristalle, welche alle Eigenschaften des reinsten isäthionsauren Baryts besafsen. Durch vorsichtige Ausfällung des Baryts liefs sich die sogenannte Isäthionsäure leicht gewinnen, sie wird durch Kochen im verdünnten Zustande nicht zerlegt, man kann sie bis zur Syrupdicke abdampfen, sie besitzt einen sehr sauren Geschmack, und wird bei weiterer Concentration in der Wärme zersetzt.

Isäthionsaurer Baryt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren die feingeriebenen Kristalle nichts am

Gewicht, bei der Temperatur der kochenden Schwefelsäure schmelzen die Kristalle, ohne am Gewicht etwas abzugeben, bei einer höheren werden sie zersetzt ohne daſs sich schweflichte Säure entwickelt, man bemerkt, indem das Salz schwarz wird und sich stark aufbläht, einen höchst unangenehmen Geruch. Da dieses Salz mit groſser Sorgfalt von Magnus analysirt worden ist, so habe ich mich zur Controle mit der Bestimmung des Baryts in dem trocknen Salze begnügt. Das starke Aufblähen des Salzes macht die Verbrennung unausführbar, sie geht aber mit der vollkommensten Leichtigkeit ohne Aufblähen von statten, wenn man das Salz mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Auf diese Weise verbrennt, lieferten 0,448 Grm. — 0,270 schwefelsauren Baryt, entsprechend 60,26 p. c. Eine zweite und dritte Bestimmung gab ein durchaus übereinstimmendes Resultat. Dieses Salz ist also genau so zusammengesetzt, so wie es Magnus gefunden hat.

Kupfersalz. Das entsprechende Kupfersalz wurde aus dem ebenerwähnten Barytsalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Die grüne Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen und beim Stehenlassen in gelinder Wärme ausgezeichnet regelmäſsige durchsichtige Octaëder von meergrüner Farbe, die an der Luft unveränderlich sind. Bei 100 bis 130° werden sie weiſs ohne zu zerfallen, und verlieren in übereinstimmenden Versuchen 10,3 bis 10,5 p. c. Wasser.

1,343 Grm. wasserfreies Salz lieferten ferner mit Kupferoxyd verbrennt 0,394 Wasser und 0,746 Kohlensäure. Dieſs giebt für 100 Th.

15,3572 Kohlenstoff
3,2588 Wasserstoff.

Wenn es nach der Formel $S_2 C_4 H_{10} O_7 + CuO$ zusammengesetzt ist, würde es 15,5 Kohlenstoff und 3,17 Wasserstoff liefern, dieſs stimmt so mehr mit der Theorie über-

ein, daſs man an der Richtigkeit der Formel nicht zweifeln kann. Das kristallisirte Salz enthält darnach 2 At. Wasser.

Kalisalz. Dieses Salz auf ähnliche Art wie das Kupfersalz dargestellt, kristallisirt unter allen Salzen, welche diese Säure bildet, am leichtesten. Man erhält es in rhombischen Säulen und sehr breiten durchsichtigen glänzenden Blättern, die an der Luft und im luftleeren Raume über Schwefelsäure, und bei 200° Wärme nichts an Gewicht verlieren.

0,475 Kalisalz lieferten 0,250 schwefelsaures Kali, 1,5243 lieferten ferner 0,816 Kohlensäure und 0,419 Wasser.

Darnach geben 100 Salz: 14,802 Kohlenstoff
3,054 Wasserstoff
52,63 schwefelsaures Kali.

Nach der Formel $S_2 4CH_{10} O_7 + KO$ würde es haben liefern müssen 52,89 schwefelsaures Kali 14,84 Kohlenstoff und 3,02 Wasserstoff. Die Uebereinstimmung des gefundenen Resultates mit der theoretischen Zusammensetzung ist bei diesem Salz vollkommen.

Wenn das Kalisalz bis auf etwa 300 bis 350° erhitzt wird, so schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer porzellanartigen fasrigen Masse erstarrt, dabei verliert es nichts an seinem Gewichte; es ist im Weingeist löslich, eine in der Wärme gesättigte Auflösung giebt beim Erkalten reichlich Kristalle.

Aethionsäure.

Wenn man nach Magnus Alkohol oder reinen Aether mit wasserfreier Schwefelsäure bei niederer Temparatur sättigt, mit Wasser verdünnt und ebenfalls in der Kälte mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und unter der Luftpumpe abdampft, so erhält man ein anderes Barytsalz, welches schwerlöslicher in Weingeist ist und nicht in deutlichen regelmäſsigen Kristallen erhalten werden kann; nach Magnus enthält dieses Salz eine der vorhergehenden isomerische Säure. Nach den Versuchen, die ich damit angestellt habe, glaube ich, daſs es ein Gemenge von dem sogenannten isaethionsauren Baryt

mit weinschwefelsaurem Baryt und einem neuen Barytsalz ist; die Beimischung des letztern ist ferner die Ursache warum der Barytgehalt in der Analyse von Magnus gröſser und der Kohlenstoffgehalt um 1 p. c. kleiner ausgefallen ist, als die theoretische Zusammensetzung voraussetzt.

Die mit kohlensaurem Baryt gesättigte Flüssigkeit lieſs sich in meinen Versuchen in der Wärme ohne Zersetzung abdampfen, im concentrirten Zustande mit Weingeist vermischt gerann sie zu einer weiſsen weichen Masse, welche mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet ein weiſses Pulver darstellte. Auffallend ist es allerdings, daſs dieses Salz sich in einem Platintiegel glühen und zersetzen läſst, ohne das eigenthümliche Aufblähen zu zeigen. Unter der Luftpumpe getrocknet und geglüht, nachdem es mehreremal mit Schwefelsäure befeuchtet worden war, hinterlieſs es 61,2 bis 61,4 schwefelsauren Baryt. Bei 100° verliert es nichts an seinem Gewicht, bei 130 bis 150° entwickelte sich ein nach Schwefelsäure oder dem Weinöl ähnlicher Geruch, es löste sich nachher mit Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstandes in wenig Wasser auf.

Nachdem es bis auf 150° erhitzt worden war, hinterlieſs es nach dem Verbrennen 64 bis 64,4 p. c. schwefelsauren Baryt.

Magnus erhielt durch die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes

42,162	Schwefelsäure
40,252	Baryt
11,438	Kohlenstoff
2,467	Wasserstoff
3,681	Sauerstoff
100,000	

Die Formel $2SO_3 + BaO + C_4H_{10}O$ würde liefern

41,292	SO_3
39,421	BaO
12,596	C
2,572	H
4,119	O
100,00	

Man sieht leicht, daſs keine einzige Zahl übereinstimmt. Der theoretischen Zusammensetzung nach müſste mehr Wasserstoff, mehr Kohlenstoff, weniger Schwefelsäure und weniger Baryt erhalten werden. Dieses Salz scheint demnach ein Gemenge zu seyn, und zwar mit einem Körper, welcher mehr Schwefel, mehr Baryt und weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als wie das reine Salz. Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, daſs sich diese Beimischung isoliren läſst, wenn man die Säure, ehe sie mit Baryt neutralisirt wird, von aller Weinschwefelsäure und schwefliger Säure durch anhaltendes Kochen vollständig befreit.

Die gekochte Säure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und diese Auflösung abgedampft; sehr lange zuvor, ehe der isäthionsaure Baryt kristallisirt, sieht man in der Flüssigkeit nadelförmige Kristalle entstehen, läſst man sie nun langsam erkalten, so kristallisirt das neue Barytsalz heraus, am vollständigsten geschieht die Abscheidung, wenn man jetzt die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen Weingeist vermischt, in welchem dieses Salz ganz unlöslich ist.

Wird dieses Salz mit Alkohol abgewaschen und in kochendem Wasser, von dem es wenigstens 40 Theile bedarf, aufgelöst, so erhält man es beim Erkalten ganz rein und in glänzenden, dem chlorsauren Kali ganz ähnlichen, vierseitigen Schuppen; sie sind an der Luft und bei 200° unveränderlich, bei höherer Temperatur entwickelt sich Wasser, schweflige Säure und Schwefel, es bleibt ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Baryt, eine kaum vorübergehende Schwärzung ist hierbei sichtbar.

Mit Schwefelsäure benetzt und geglüht hinterläſst es 66,8 bis 67 p. c. schwefelsauren Baryt, mit Salpeter und kohlensaurem Kali verbrennt etc. und mit hinreichender Salpetersäure und Chlorbaryum versetzt, wird aus 100 Theilen die doppelte Menge schwefelsaurer Baryt erhalten; es

ist kein unterschwefelsaurer und kein unterschwefligsaurer Baryt; ich habe es bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Die Existenz dieses Salzes in dem äthionsauren Baryt, oder wenn man will, die Bildung der darin enthaltenen Säure beim Sieden der Aethionsäure, macht den Schlufs, nach welchem beide Salze isomerisch sind, unzulässig, und es giebt demnach nur eine einzige Aetherschwefelsäure.

Allgemeine Betrachtungen über die Constitution der Aetherschwefelsäure.

Weinschwefelsäure und Aetherschwefelsäure sind, wenn man von der Zusammensetzung ihrer Salze einen Schlufs machen will, isomerisch, man kann kaum einen Zweifel über die Art hegen wie der Aether in beiden Verbindungen enthalten ist, in der ersten ist Schwefelsäure als solche und Aether als Aether enthalten, es ist ein saures Salz, fähig mit andern Basen Verbindungen einzugehen, in der Aetherschwefelsäure hingegen ist keine Schwefelsäure mehr enthalten, ebensowenig gelingt es Aether wieder daraus darzustellen; der folgende Versuch ist wohl im Stande über die Constitution der Aetherschwefelsäure unsern Ansichten eine bestimmte Richtung zu geben.

Wenn man nämlich ätherschwefelsaures Kali mit Kalihydrat zusammenschmilzt, so wird das Salz ohne Schwärzung und unter starkem Aufblähen und Entwickelung von reinem Wasserstoffgas zersetzt Wenn die Schwefelsäure bei ihrer Verbindung mit Aether keine Veränderung in ihrer Zusammensetzung erlitten hat, so mufs schwefelsaures Kali in der geschmolzenen Masse enthalten seyn, diefs ist in der That der Fall, aber sie enthielt zu gleicher Zeit *schweflichtsaures Kali.* 100 Theile ätherschwefelsaures Kali liefern nach dem Schmelzen mit Kalihydrat, Sättigen mit Chlorwasserstoffsäure und Fällung mit Chlorbaryum eine Quantität schwefelsauren Baryts, welcher 52,75 schwefelsaurem Kali entspricht, die nämliche Quantität schwefelsaures Kali

erhält man aber durch bloſses Glühen des Salzes, während die Verbrennung desselben mit Salpeter und kohlensaurem Kali doppelt so viel Schwefelsäure liefert. Man muſs mithin annehmen, daſs in diesen Salzen, denn alle andere verhalten sich gegen Kalihydrat wie das Kalisalz, die Hälfte der Schwefelsäure als solche, und die andere Hälfte als schweflichte Säure, oder was das nämliche ist, daſs in der Aetherschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalten ist.

Wenn man unterschwefelsaures Kali mit Kalihydrat zusammenschmilzt, so zerlegt es sich auf die nämliche Weise, aber ohne daſs sich Wasserstoffgas entwickelt, die geschmolzene Masse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schweflichtsaurem Kali, übergieſst man es mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich reichlich schweflichte Säure.

Wasserfreie Schwefelsäure und Aether zerlegen sich mithin auf die Weise, daſs 1 At. Sauerstoff von 2 At. Schwefelsäure mit 2 At. Wasserstoff vom Aether Wasser bildete, dieses Wasser wird bei der Verbindung der Säure mit Baryt, Kali und Kupferoxyd nicht abgeschieden, sondern geht in die Zusammensetzung des Salzes ein. Dieses Verhalten ist dem des Benzols, welches wir durch die schönen Untersuchungen von M i t s c h e r l i c h kennen gelernt haben, durchaus ähnlich, und wir müssen die Aetherschwefelsäure jetzt Aetherunterschwefelsäure nennen. Die Naphthalinschwefelsäure ist sicher auf eine analoge Art zusammengesetzt.

Das Verhalten des Aethers gegen die wasserfreie Schwefelsäure, ist ferner ein ganz entscheidender Beweis, daſs der Aether kein Hydrat vom ölbildenden Gase ist, denn es ist unmöglich anzunehmen, daſs Wasser als solches in dem Aether enthalten ist, wenn man sieht, daſs hier auf Kosten der Schwefelsäure und des Aethers Wasser gebildet wird.

Ueber die

Darstellung von krystallisirtem Chromoxyd;

von

F. Wöhler.

Das Chromoxyd, bis jetzt nur als grünes Pulver bekannt, ist gleichwohl, unter andern Umständen bei seiner Bildung, der ausgezeichnetsten Krystallisation fähig. Man erhält es in den schönsten Krystallen, wenn man den Dampf des rothen Chromsuperchlorids durch eine glühende Glasröhre treibt.

Dieser Körper, welcher nach H. Rose's Analyse nicht blos aus Superchlorid, sondern aus einer Verbindung desselben mit 2 Atomen Chromsäure besteht, wird dabei, ganz in Uebereinstimmung mit dieser Zusammensetzung, in Chromoxyd, Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt. Aus 2 Atomen der Verbindung bilden sich 3 Atome Chromoxyd, 12 Atome Chlor und 3 Atome Sauerstoffgas.

Die Beschaffenheit des so gebildeten Chromoxyds ist höchst merkwürdig. Es ist nicht grün, sondern schwarz und vollkommen metallglänzend. Es setzt sich in dicken, zusammenhängenden Massen ab, deren Oberfläche mit den schärfsten, regelmäſsigsten Krystallen bedeckt ist. Sie sind alle Zwillingskrystalle und ihre Grundform ist die des Eisenoxyds oder Eisenglanzes, so daſs sich also die Isomorphie beider Oxyde auch durch die gleiche Form im isolirten Zustande bestätigt. Auch ihre spezifischen Gewichte sind fast einerlei; das des krystallisirten Chromoxydes ist = 5,21. Gleich wie der schwarze metallische Eisenglanz ein rothes Pulver giebt, so gibt das krystallisirte Chromoxyd beim Zerreiben ein grünes Pulver. Auf der andern Seite zeigt es durch seine auſserordentliche Härte auch eine Analogie mit der ebenfalls mit ihm isomorphen krystallisirten Thonerde oder dem Corund Es ritzt nicht allein Quarz, sondern

auch Topas, Hyacinth etc., und schneidet wirklich das Glas, wie Diamant.

In den schönsten Krystallen erhielt ich es stets auf folgende einfache Weise: In eine kleine Retorte von Glas füllt man ungefähr eine Unze Superchlorid und führt den Hals, nur wenig geneigt, bis zu einer gewissen Tiefe und ohne dasselbe zu berühren, in ein anderes Gefäfs, welches man stark rothglühend macht, z. B. in eine Probirtute, in ein Stück einer weiten Porzellanröhre. Ich bediente mich dazu eines aus Allmeröder Tiegelmasse gemachten Kolbens. Wenn derselbe völlig glüht, bringt man das Superchlorid durch einige unterlegte Kohlen in gelindes Kochen, womit man fortfährt, bis es ganz abdestillirt ist. Indem sein Dampf durch den heifsen Retortenhals geht, wird es zersetzt und nach beendigter Operation findet man das untere Ende desselben mit der brillantesten Krystallisation ausgekleidet.

Das Superchlorid bereitet man am vortheilhaftesten auf folgende Weise: In einem hessischen Tiegel schmilzt man 3 Atomgewichte (= 10 Theile) Kochsalz mit 3 Atomgewichten (= 16,9 Th.) neutralem chromsauren Kali zusammen, zerschlägt die ausgegossene erstarrte Masse in gröfsere Stücke, fällt diese in eine Tubulatretorte mit in Wasser liegender Vorlage, und giefst 12 Atomgewichte (oder ungefähr 30 Theile) concentrirte, am besten rauchende, Schwefelsäure auf die Masse. Es findet sogleich eine so heftige Einwirkung statt, dafs in wenigen Minuten fast die ganze Menge des sich bildenden Superchlorids in einem laufenden Strahl überdestillirt, ohne dafs man nöthig hat äufsere Wärme anzuwenden. Man kann nachher noch einige Kohlen unterlegen, aber es geht dann nur wenig Chlorid mehr über.

Ueber das Ausbringen des Platins in Russland;

von

Herrn Oberst *Sobolewsky* aus Petersburg.

Vorgetragen in der öffentlichen Sitzung der Naturforscher und Aerzte in Stuttgart, am 18. September 1834. *)

Die Entdeckung des Platins auf russischem Boden macht eine merkwürdige Epoche in der Geschichte dieses Metalles. Es ist bekannt, dafs man es früher nur an zwei Orten in Südamerika gefunden, und dafs die spanische Regierung, aus Besorgnifs, dafs es schwer vom Golde zu unterscheiden sey, nicht nur dessen Ausfuhr gleich im Anfang untersagte, sondern auch noch aufs Strengste befahl, die ganze Menge des aus dem Goldwaschen im Laufe des Jahrs erhaltenen Platins, öffentlich zu vertilgen. Dieses Verbot existirte fast noch bis zum Anfange dieses Jahrhunderts und machte das Platin so selten, dafs dessen Anwendung im Gemeinleben ganz nichtig bleiben mufste. Durch die Bemühungen vieler Gelehrten lernte man in der Folge die unterscheidenden Merkmale dieses Metalls kennen, und sah ein, wie ungegründet die Furcht sey, dafs man sich dessen bedienen könne, um das Gold nach zu machen. Als diese Besorgnifs nicht mehr da war, wurde das Verbot der Ausfuhr des Platins aus Amerika nicht mehr beobachtet, und ums Jahr 1808 erschienen in Frankreich, sowohl wegen ihrer Gröfse, als auch wegen des Zweckes ihrer Anwendung merkwürdige Platingeräthschaften. Es waren nämlich Kessel, Kolben und dergl. zum Fabrikgebrauch. Aber auch in dieser Zeit blieb der Gebrauch des Platins sehr beschränkt, denn wenn man die ganze Ausbeute an rohem Platin aus

---

*) Von dem Herrn Verfasser für die Annalen uns gütigst mitgetheilt. (D. R.)

Brasilien, Columbien und später auch Haiti zusammennahm, so machte es jährlich nicht mehr als 25 Pud (8 ⅓ Ct.) aus.

In diesem Zustande befand sich das Ausbringen des Platins im Jahre 1822, zur Zeit nämlich, als man dieses Metall in den Goldwäschen des Urals fand. Im Jahr 1824 entdeckte man eigentliche Platingruben, und fing an sie zu bearbeiten. Seit der Zeit vermehrte sich allmählig das Ausbringen dieses Metalls bis zu seinem jetzigen Quantum, nämlich bis zu 110 Pud und darüber jährlich (d. i. 36 Centner köllnisch). Rufsland, das sich nun im Besitze der reichsten Platingruben der Welt befand, und zwar nicht blos in Beziehung auf den Reichthum der Gruben, als auch in Rücksicht der Menge des daraus bezogenen Metalles, fand es im Jahre 1828 nicht schwer, die Bearbeitung desselben, und das Prägen von Platinmünzen ohne fremde Hülfe zu bewerkstelligen. Durch diese Mafsregel wurde nicht nur der Werth des Platins festgesetzt, sondern es wurde eine feste Stütze für dessen fortwährendes Ausbringen gewonnen.

In den ersten Jahren der Entdeckung der Platingruben war die Ausbeute des rohen Platins weniger bedeutend, doch gewann man im Ganzen, seit der Hälfte des Jahres 1824 bis zum ersten Januar 1834 mehr als 678 Pud oder nahe an 230 Centner köllnisch Gewicht, und durch Bearbeitung wurde daraus nahe an 476 Pud reinen Platins abgeschieden, davon sind 460 Pud, d. h. mehr als 153 Centner vermünzt worden, was bei dem festgesetzten Werthe die Summe von acht Millionen, hundert sechs und achtzig tausend, sechshundert und zwanzig Rubel (8,186,620 R.) ausmacht. Nahe an 16 Pud wurden verbraucht um Geschirre zur Scheidung des Goldes vom Silber und andern Sachen zu fertigen. Man hat kein Beispiel, dafs an andern Orten so grofse Massen von Platin verarbeitet worden wären. Der Reichthum der Gruben des Ural erlaubt eine noch bedeutend gröfsere Ausbeute an rohem Platin, denn es hat sich noch keine Grube arm gezeigt, aber das eigene Interesse der

Besitzer macht, dafs sie sich mit diesem Quantum begnügen, indem sie gegenwärtig eine gröfsere Menge Arbeiter andern metallurgischen Betrieben Sibiriens nicht entziehen wollen.

Da ich hier nicht die Ab icht habe die Lagerstätte des Platins zu beschreiben, so begnüge ich mich zu bemerken, dafs das Platin bis jetzt am Ural nur lose im Sande gefunden worden, und dafs dessen reichste Gruben sich in dem Bezirk der Tagilschen Gruben, den Erben des Nikolai Nikitisch Demidoff gehörend, befinden. Sie streichen unter einer Lage von Dammerde in geringer Tiefe, bestehend aus feinem Gerölle, gemischt mit einem thonhaltigen, grünlichen Sande, dessen Aussehen deutlich seinen Ursprung aus den Verwittern naheliegender Hornblendegesteine, Grünstein und Serpentin beurkunden. Diese Sandlagen enthalten von $\frac{1}{4000}$ — $\frac{3}{4000}$ an rohem Platin. Es bietet zuweilen das Ansehen feiner Körner dar, zuweilen sieht es flitterähnlich aus, aber nicht selten findet man Stücke, die durch ihre Gröfse merkwürdig sind. Im Juni 1827 wurde ein Stück Platin gefunden, welches 10 ℔ 54 Solotnik wog, und im März 1831 ein anderes von 19 ℔ 52½ Solotnick; nachher wurde noch ein Stück gefunden von 20 ℔ 34 Solotnik, eins von 19 ℔ 24 Solotnik und zwei Stück von mehr als 13 ℔.

Das rohe Platin vom Ural ist, seiner Zusammensetzung nach, dem amerikanischen sehr ähnlich; gleich jenem zählt man drei verschiedene Arten, die sich untereinander durch ihren Gehalt an reinem Platin unterscheiden.

Man findet darin die gewöhnlichen Begleiter des Platins, nämlich Palladium, Iridium, Osmium und Rhodium. Das Verhältnifs dieser Metalle ist durch die genauen Untersuchungen von Berzelius bestimmt worden. Die oben erwähnten drei Arten des Platins sind:

1) Das rohe Platin von Goro Blagoda. Es findet sich im Bezirke der Goro Blagodatschen Kronbergwerke, im Ansehen gleicht es einem gleichartigen grauen Sande, indem man hin und wieder, doch selten, etwas abgeschliffener

Flittern findet. Dieses Erz enthält bis 88 p. c. an reinem Platin. Das jährliche Ausbringen davon beträgt 1 — 3 Pud. Aehnliches rohes Platin findet sich auch in den Ländereien der Gräfin Polier, wo man ungefähr 4 Pud jährlich ausbringt.

2) Das rohe Platin von Tagil findet sich am höchsten Kamme des uralschen Bergrückens, auf den Gütern des N. N. Demidoff; es findet sich als grobkörniger schwarzer Sand, meist aus adrigen Körnern bestehend. Manchmal finden sich darin Stücke rohen Platins von ansehnlicher Gröfse; diese sind zuweilen dicht, zuweilen haben sie das Ansehen kleiner, an einander gehäufter Massen. Es enthält bis 70 p. c. reines Platin und von 3 — 5 p. c. Iridium, das letzte übrigens hängt von der Sorgfalt beim Auswaschen ab, denn der gröfste Theil des Iridiums findet sich darin als Osmium-Iridium als feinstes schwarzes Pulver oder Schüpp-Cher, welche das graue Platin begleiten. Manchmal bekommt man beim Auswaschen des Sandes dieses schwarze Pulver mit dem Platin zugleich, manchmal aber wäscht man es sorgfältig weg. Es ist natürlich, dafs in diesen beiden Fällen der relative Gehalt des Platins und Iridiums nicht gleich seyn kann.

Von dieser Art des rohen Platins werden jährlich mehr als 100 Pud (nahe 34 Centner) gewonnen. Die Besitzer dieser Platingruben entrichten jährlich der Krone 15 p. c. an rohem Platin von der Menge ihrer Ausbeute als Grundsteuer für die Ländereien, auf denen sich ihre Bergwerke befinden, die ihren Voreltern unentgeldlich angewiesen waren.

3) Das Osmium-Iridium, welches an verschiedenen Orten des uralschen Bergrückens in einer Erstreckung von mehr als 500 Werst sich findet, erscheint gewöhnlich in Gestalt flacher glänzender Körner, und enthält nicht mehr als 4 — 10 p. c. an reinem Platin. Man erhält dies Osmium-Iridium bei den Goldwäschereien, wo es keinen Gegenstand besonderer Bearbeitung ausmacht. Es werden jähr-

lich ungefähr 2 Pud ausgebracht. Unter dieser Zahl befindet sich das rohe Platin von Statoousk, Werchisetsk, Newiansk, Bilimbaewk und einiger anderer Bergwerke.

Nicht blos die obenerwähnte Seltenheit des Metalles stand der schnellen Verbreitung seines Gebrauches entgegen, sondern es kostete auch viele Mühe, um die Schwierigkeit zu überwinden, auf die man stofsen mufste, das Platin rein auszuscheiden und es aus einem seiner Zusammensetzung nach so complicirten und so streng schmelzbaren Erze, das nur der Einwirkung der kräftigsten Säuren nachgiebt, in schmiedbaren Zustand zu versetzen. Unter den vielen Mitteln, die vorgeschlagen wurden, das Platin in schmiedbaren Zustand zu versetzen, bediente man sich lange ausschliefslich des Verfahrens des französischen Juweliers Jeanetty. Es gründet sich auf die Leichtigkeit, mit der das Platin mit Arsenik zusammenschmilzt. Es ist bekannt, dafs man diese Verbindung röstete, und nach Verflüchtigung alles Arseniks durch Schweifsen in hämmerbares Platin verwandelte. Dieses Mittel wurde in der Folge, theils wegen seiner Unanwendbarkeit auf die Bearbeitung gröfserer Massen, als auch wegen der Gefahr, der es die Arbeiter aussetzte, gänzlich verlassen. Statt dessen erfanden die Herrn Breant in Paris und Wollaston in London andere Mittel das Platin zu bearbeiten. Beide beschäftigten sich damit, jeder für sich, viele Jahre hindurch und mit grofsem Erfolge, hielten aber die von ihnen eingeschlagenen Wege geheim.

Bei der Einrichtung der Platinbearbeitung in Rufsland, wurden, um den Werth der verschiedenen bekannten Verfahrungsarten zu prüfen, vergleichende Versuche wiederholentlich angestellt. Obgleich damals über die Verfahrungsarten von Breant und Wollaston noch nichts bekannt worden war, so zeigte jedoch bald eine genaue Beachtung der Einwirkung einer hohen Temperatur auf den Platinaschwamm die Handgriffe, die nöthig waren, um den gewünschten Zweck zu erreichen. Im Jahr 1826 wurden im Laborato-

rium des Bergcorps zu St. Petersburg sehr befriedigende Versuche angestellt, um das Platin in schmiedbaren Zustand zu versetzen, ohne die mindeste Kunde von dem Verfahren zu haben, welches Breant und Wollaston anwandten. Seit jener Zeit wird die Bearbeitung alles in Rufsland gewonnenen Platins fortwährend und in grofsen Massen, in der genannten Anstalt vollzogen. Die Handgriffe, die dazu gebraucht werden, sind, wie es scheint, zur gröfsten Einfachheit, Sicherheit und Wohlfeilheit gebracht worden.

In einigen Zeitschriften sind Nachrichten über die Scheidung des rohen Platins in Petersburg mitgetheilt worden, da sie aber sämmtlich aus flüchtigen Reisebeschreibungen entnommen worden, so sind ihre Nachrichten theils unrichtig, theils verworren.

Da ich mich gleich vom Anfange an, im Auftrage der Regierung, mit dieser Bearbeitung beschäftigt habe, so befinde ich mich in der Möglichkeit, die Fehler, die ich in den früheren Beschreibungen dieser Bearbeitung gefunden habe, zu verbessern, und zu diesem Zwecke theile ich folgende vollständige Beschreibung des ganzen Verfahrens mit, so wie es im Laboratorium des Bergcorps in St. Petersburg gebraucht wird, um rohes Platin zu reinigen und in schmiedbaren Zustand zu verwandeln. Im Jahr 1828 machte Wollaston, kurz vor seinem Ende, die Beschreibung seines Verfahrens bekannt. Es erhellen daraus einige Unterschiede zwischen diesem und unserer Verfahrungsart. Ich werde mich bemühen die Gründe auseinander zu setzen, die mich dazu bestimmten, die von mir angewandten Handgriffe vorzuziehen.

Die Bearbeitung des rohen Platins zerfällt in zwei abgesonderte Prozesse: der erste hat zum Grunde das Platin zu reinigen, oder es von fremden Bestandtheilen zu scheiden; der zweite aber, das schon gereinigte Platin schmiedbar zu machen.

Um reines Platin zu erhalten, löst man das rohe Pla-

tin, mit Hülfe der Wärme in Königswasser auf, dieses ist zusammengesetzt aus drei Theilen Salzsäure und einem Theile Salpetersäure. Die Erfahrung hat gelehrt, dafs es am vortheilhaftesten ist, wenn die Salzsäure 25° und die Salpetersäure 40° Baume zeigt.

Die Auflösung geschah früher in gläsernen Retorten und mit Recipienten und Woulffschem Apparat, um die sich verflüchtigende Säure aufzufangen. Die Schwäche der erhaltenen Säure, ihre geringe Menge, die Schwierigkeiten, auf die man bei dem zufälligen Springen der Retorte stiefs, nöthigten mich diese Mafsregel zu verlassen, so dafs das Auflösen jetzt in offenen Porzellanschaalen von 25 — 35 ℔ Inhalt geschieht. Diese Schaalen werden mit einer hinlänglichen Quantität Säure und Platin gefüllt, in einem Sandbade aufgestellt, wo deren 30 Stück Platz finden. Das Sandbad befindet sich unter einem Mantel, der von allen Seiten mit verschiebbaren gläsernen Fenstern zugemacht wird. Der Mantel ist mit Abzugsöffnungen versehen, so dafs während der ganzen Dauer der Auflösung die salpetrichte Säure, so wie auch andere saure Gasarten in die Atmosphäre hinaus gebracht werden, und sich nicht im mindesten im Laboratorium verbreiten. Die verschiebbaren gläsernen Fenster erlauben den ganzen Prozefs in den Schaalen zu übersehen, ohne das Athmen der Arbeiter zu beschweren. Das Erwärmen der Schaalen dauert 8 — 10 Stunden, oder bis die Entwickelung rother Dämpfe aufhört, weil sich dann schon kein Chlor mehr entbindet, indem alle Salpetersäure vernichtet ist. In diesem Zustande enthalten die Auflösungen noch einen grofsen Ueberschufs an Salzsäure, der aber unentbehrlich ist, um bei dem nachfolgenden Niederschlagen mit Salmiak den gröfsten Theil des Iridiums, so wie auch noch einige andere Chlorverbindungen in der Auflösung zurück zu halten.

Nach geschehner Auflösung und hinlänglichem Abstehen der Flüssigkeit, wird sie in grofse Zuckergläser abgegossen

und darin mit Salmiak niedergeschlagen. Die hiedurch erhaltenen Niederschläge werden, nachdem sie sich gehörig gesetzt haben, mehrere Male durch Decantiren mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und endlich in Platinschaalen geglüht. Auf diese Weise erhält man das Platin in schwammigem Zustande. Der Grad seiner Reinheit hängt vorzüglich von zwei Umständen ab: erstens, dafs die Auflösung immer einen hinlänglichen Ueberschufs an Säure enthalte, wodurch das zugleich mit dem Platin aufgelöste Iridium beim Niederschlagen mit Salmiak in der Auflösung zurückgehalten wird; und zweitens davon, dafs die Niederschläge von Platinsalmiak sorgfältig mit einer grofsen Menge Wasser ausgewaschen werden. Hierdurch wird allerdings die Menge des Aussüfswassers bedeutend vermehrt, und das Abdampfen desselben ist der weitläuftigste Theil der ganzen Bearbeitung, es wird aber dadurch aufgewogen, dafs auf diese Weise der Platinsalmiak von aller Beimischung fremder Chlormetalle gereinigt wird; würden aber diese nicht durch gehöriges Auswaschen entfernt, so würde sich ihre schädliche Einwirkung bei dem nachherigen Verwandeln des Platins in den schmiedbaren Zustand zeigen.

Die Aussüfswasser werden in zwei Theile getheilt und besonders bearbeitet. Die ersten nämlich, welche aus einem Gemenge von Platinlösung und Salmiak bestehen, werden in Glasretorten gethan und im Sandbade auf ein Zwölftheil ihres ursprünglichen Raumes eingedampft, dann schlägt sich beim Erkalten dieser Flüssigkeit Iridium-Salmiak theils in der Gestalt eines dunkelpurpurrothen fast schwarzen Pulvers, manchmal aber in der Gestalt regelmäfsiger Ockaeder nieder.

Die übrigen Aussüfswasser des Platin-Salmiaks dampft man in Porzellanschaalen zur Trockne ab, der erhaltene Rückstand wird geglüht und darauf mit Säuren, so wie das rohe Platin behandelt. Das aus dem Aussüfswasser erhaltene Platin ist selten hinlänglich rein, sondern mufs gewöhnlich

von neuem aufgelöst werden, ohne diese Vorsichtsmafsregel wird es zum Schmieden untauglich. Beim abermaligen Auflösen dieses Platinschwammes erhält man gewöhnlich ein wenig Iridium als unauflöslichen Rückstand.

Hier will ich das Verfahren von Wollaston mit dem meinen vergleichen. Er schlägt vor zur Auflösung des rohen Platins gewöhnliches Scheidewasser zu gebrauchen und die Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser zu verdünnen. Durch Digestion des rohen Platins mit so schwacher Säure während drei bis viermal 24 Stunden vermeidet er das Auflösen des Iridiums. Es ist möglich, dafs wenn man im Kleinen arbeitet, dieses Mittel dem erwünschten Zweck entspricht. Wenn man aber im Grofsen arbeitet, so würde dadurch, wenn auch die ersten Auflösungen weniger Iridium enthielten, doch der Ueberrest von rohem Platin einen gröfseren Gehalt an Iridium enthalten, und dessen Menge dadurch in den nachfolgenden Auflösungen um so gröfser seyn, denn die Auflösung dieses Metalles geschieht im Verhältnifs zu der Menge, die das rohe Platin davon enthält. Ueberdies zeigt die Erfahrung, dafs die Gegenwart des Iridiums in den Auflösungen des Platins nur dann schädlich auf die Reinheit des zu erhaltenden Platins einwirke, wenn in der Auflösung kein hinreichender Ueberschufs von Säure vorhanden ist, und wenn die Niederschläge des Platin-Salmiaks nicht hinreichend ausgewaschen worden. Die Anwendung schwacher Säuren ist mit einem grofsen Zeitaufwande verknüpft, da hingegen die starken Säuren, obgleich sie einen Theil des Iridiums mit dem Platin auflösen, das einfachste und billigste Mittel darbieten, dieses Metall aus dem Erze zu gewinnen. So sind, indem man im Laboratorium des Bergcorps das rohe Platin auf diese Weise bearbeitet, zugleich mehrere Pud metallisches Iridium erhalten worden, welches einen auserordentlichen Kosten- und Müheaufwand erfordert hätte, wenn man eine solche Menge durch die bekannten Mittel hätte ausscheiden wollen.

Die Auflösung eines Theils Platin verlangt von 10—15 Theilen Königswasser von der oben angezeigten Zusammensetzung. Dieses hängt von der Gröfse der Körner des rohen Platins, so wie auch von ihrem Gefüge ab. Das Platin von Tagil, was in grofsen Stücken vorkömmt, verlangt zu seiner Auflösung viel mehr Säure, als die feinkörnige Gattung des gleichnamigen Platins.

Das Verwandeln des gereinigten Platins in den geschmiedeten Zustand, geschieht im Laboratorium des Bergcorps auf folgende Weise: Schwammplatin von gehöriger Reinheit wird in einem messingenen Mörser mit einem ebenfalls messingenen Pistill zerrieben und dann durch ein feines Sieb gesiebt. Mit dem durchsiebten Pulver füllt man eine gufseiserne cylindrische Form, von der Gröfse, wie man das Platin zu haben wünscht. In diesen Formen wird vermittelst eines hineinpassenden stählernen Stempels und einer mächtigen Schraubenpresse das Platinpulver stark zusammengedrückt, und wenn nach wiederholten Schlägen der Presse das Schwammplatin hinlänglich zusammengeprefst scheint, so prefst man es aus der Form, und erhält gewöhnlich ein festes Stück Platin in der Gestalt eines niedrigen Cylinders. Obgleich in dieser Gestalt das Platin dem Ansehen nach schon dicht erscheint, so haben dem ohngeachtet die Theile nur schwachen Zusammenhang, so dafs es beim Schlagen mit einem harten Körper bröckelt. Wenn sich eine hinreichende Menge solcher Scheiben angehäuft hat, so werden sie in einem Porzellanofen geglüht. Das Glühen geschieht zugleich mit dem Brennen des Porzellans, und dauert daher nahe an 1½ Tage. Wenn das Platin gut gereinigt war, und vorzugsweise, wenn es gut ausgesüfst war, so sind die auf obenerwähnte Weise geglühten Stücke schon sehr schmiedbar und zu jedem Gebrauch tauglich.

Es ist bemerkenswerth, dafs so sehr ungeglühtes Platin auch zusammengeprefst seyn mag, es doch bedeutend am Volumen beim Glühen abnimmt. Eine Scheibe von Platin, welche nach dem Herausnehmen aus der Form vier Zoll

Durchmesser und dreiviertel Zoll Höhe hatte, nahm beim Glühen um dreiviertel Zoll im Durchmesser und einviertel Zoll in der Höhe ab.

Das geglühte Platin wird hernach in Barren geschmiedet, oder in Blätter von verlangter Gröfse und Dicke gewalzt. War es gut behandelt, so erfordert das Schmieden desselben keine besondere Rücksicht. Reisende, die das Bergcorps mit ihrem Besuche beehrten, haben dort Gelegenheit gehabt, verschiedene Arten von Platingegenständen zu sehen, welche hinlänglich beweisen, dafs in Hinsicht auf die Eigenschaften des in Rufsland bereiteten Platin nichts zu wünschen übrig bleibt.

Im Laboratorium des Bergkorps sind die Arbeiten so geordnet, dafs man an jedem Arbeitstage ein Pud rohes Platin reinigen, und das daraus erhaltene Platin in Barren schmieden kann. Obgleich oben gesagt worden ist, dafs bis zum 1. Jan. 34 an 476 Pud reines Platin erhalten worden sind, so haben sich, sowohl beim Verwandeln dieses Platin, sowohl zur Münze, als auch zu anderem Gebrauche, mehr als 150 Pud Abfälle angehäuft. Diese mufsten gleich dem rohen Platin wieder in Säuren aufgelöst und bearbeitet werden. Man rechnet beim Bearbeiten von einem Pfunde geschmiedeten Platins nahe an 29 Rubel Unkosten, jedoch ist von dieser Summe jedesmal noch gespart worden. Hieraus kann man sehen, in was für einem grofsen Mafsstabe man heut zu Tage das Platin in Rufsland verarbeitet, und zu welcher Einfachheit dieser Prozefs, der den frühern Metallurgen so viele Mühe machte, gebracht worden ist.

Ueber die Produkte der Destillation der Wein- und Paraweinsäure, so wie über die brenzlichen Produkte organischer Säuren überhaupt;

von

J. Pelouze.

Der Verfasser hielt es für nicht uninteressant, die schon seit Val. Rose bekannte *Brenzweinsäure* vollständiger zu charakterisiren und sie mit Sorgfalt zu prüfen, ob sie sich hinsichtlich ihrer Entstehung und Zusammensetzung anderen brenzlichen Säuren nähere, besonders im Vergleiche zu der Destillation der Paraweinsäure.

Die Resultate, welche der Verfasser erhielt, machen den ersten Theil dieser Abhandlung aus.

Die Brenzweinsäure ist nach ihm weifs, geruchlos, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von einem sehr sauren Geschmack, und in dieser Hinsicht der Weinsäure selbst ähnlich. Bei 100° kömmt sie zum Schmelzen und bei 188° zum Kochen. Der Kochpunkt derselben liegt indefs so nahe demjenigen, bei welchem sie anfängt sich zu zersetzen, dafs es schwierig ist, sie ohne Rückstand zu verflüchtigen.

Eine concentrirte Auflösung davon trübt das Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht. In basisch-essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen weifsen, reichlichen, käseartigen, in Wasser unauflöslichen Niederschlag, der aber in einem Ueberschufs des essigsauren Salzes und in einem Ueberschufs der Säure sehr löslich ist. Sie trübt das neutrale essigsaure und salpetersaure Bleioxyd nicht.

Die Quecksilbersalze im Maximum und Minimum, das schwefelsaure Eisenoxyd, die Salze des Kalks und Baryts, das schwefelsaure Zinkoxyd, Kupferoxyd und die schwefel-

saure Magnesia werden durch die freie Brenzweinsäure nicht gefällt.

Das Kali bildet mit ihr ein neutrales, sehr lösliches, leicht zerfliefsliches und schwierig krystallisirbares Salz. Ein Ueberschufs der Säure mischt sich nur mit dem neutralen Salz, ohne ein Doppelsalz zu bilden, wie dies bei der Weinsäure der Fall ist.

Bringt man in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul brenzweinsaures Kali, so erzeugt sich ein reichlicher weifser Niederschlag in derselben. Mit dem schwefelsauren Eisenoxyd erzeugt es einen isabellgelben Niederschlag, der ohngefähr in der 200fachen Menge Wassers löslich ist; mit dem schwefelsauren Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, der ohngefähr in derselben Menge Wassers sich löslich zeigt.

Das brenzweinsaure Kali trübt unmittelbar das neutrale essigsaure Bleioxyd nicht, nur nach einigen Minuten, selbst oft erst nach einigen Stunden, fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben und einen weifsen, flockigen Niederschlag von brenzweinsaurem Bleioxyd abzusetzen.

Mit dem basisch essigsauren Bleioxyd erfolgt der Niederschlag augenblicklich.

Je nach der Temperatur, die man anwendet, erhält man bei der Destillation der Weinsäure und der übrigen vegetabilischen Säuren sehr verschiedene und in der Menge sehr variirende Produkte.

Wird die Destillation auf freiem Feuer angestellt, so erhält man brenzliche Öle, ölbildendes Gas, Wasser, Kohlensäure, fast krystallisirbare Essigsäure, wenn sie concentrirt ist, und eine so geringe Menge Brenzweinsäure, und dergestalt aufserdem in eine Menge fremder Substanzen eingehüllt, dafs die Abscheidung derselben als eine der schwierigsten und langdauerndsten betrachtet werden kann. Kohle bleibt reichlich in der Retorte zurück.

Bei 200° bis 300°, treten dieselben Produkte auf, allein

schon in sehr abweichenden Verhältnissen; man erhält viel mhr Kohlensäure und Brenzweinsäure, während in diesem Verhältnisse Kohle, Kohlenwasserstoff und die brenzlichten Öle abnehmen.

Bei 175° und 190° bemerkt man kaum Spuren von Ölen. Kohlensäure, Brenzweinsäure und Wasser sind reichlich vorhanden. Essigsäure, Kohlenwasserstoff und Kohle bilden sich in sehr geringer Menge. Jedesmal ist es jedoch nicht möglich, ganz ihre Bildung zu verhindern.

Indem man diese Thatsachen auf die Darstellung der Brenzweinsäure anwendet, ist es klar, daſs man um so mehr davon erhalten und dieselbe um so leichter in reinem Zustand wird darstellen können, als man die Destillation zweckgemäſs vorsichtig geleitet hat. So z. B. in dem letzten Falle, wenn man die Temperatur von 190° nicht überschritten hat, genügt es das Destillationsprodukt abzudampfen, um schön weiſse Krystalle zu erhalten, für die nur noch eine Behandlung mit wenig Kohle nöthig ist, um sie ganz rein darzustellen; allein der langsame Gang der Operation und die Sorgfalt, welche sie erfordert, ist auserordentlich, so daſs man besser thut bei 200 bis 300° zu arbeiten.

Um aus dem zusammengesetzten Destillate die Brenzweinsäure für sich zu erhalten, bringt man dasselbe in eine Glasretorte, destillirt es, bis daſs der Rückstand die Syrupsconsistenz angenommen hat. Hierauf wechselt man die Vorlage und setzt jetzt die Destillation bis zur Trockne fort. Das letzte Destillat setzt man einer starken Kälte aus oder dampft es unter der Glocke der Luftpumpe ab. In beiden Fällen sondern sich noch gelb gefärbte, brenzlich riechende, verworrene Krystalle ab. Zwischen vielfach zusammengelegtem Druckpapier preſst man dieselben, löst sie in Wasser wieder auf und behandelt die kochende Lösung mit etwas Thierkohle. Beim Erkalten setzen sich ungefärbte und geruchfreie Krystalle von Brenzweinsäure ab.

Die Analyse der Brenzweinsäure führte den Verfasser zu folgenden Resultaten:

I. 0,512 unter der Glocke der Luftpumpe ausgetrocknete Säure gaben 0,845 Kohlensäure und 0,278 Wasser.

II. 0,471 derselben 0,785 Kohlensäure und 0,269 Wasser.

Diese Resultate entsprechen der Formel

$$C_5\ H_8\ O_4$$

Von 0,792 brenzweinsaurem Bleioxyd erhielt der Verfasser 0,710 schwefelsaures Bleioxyd, was für das Atomgewicht der Brenzweinsäure 719 giebt.

1,015 desselben Salzes = 0,345 freier Säure, gaben 0,630 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

Die Zusammensetzung der wasserleeren Säure im Bleioxydsalze, ist demnach folgende

		gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	=	52,11	C_5	382,200	52,80
Wasserstoff	=	5,30	H_6	37,438	5,10
Sauerstoff	=	42,59	O_3	300,000	42,10
		100,00		719,638	100,00

Wonach die Formel der Brenzweinsäure somit ist

$$C_5\,H_6\,O_3 + H_2\,O.$$

Sie enthält also 1 Atom Wasser, welches sie nur bei der Verbindung mit den Basen verliert.

Sehr interessant sind die Versuche des Verfassers über die *Traubensäure* oder *Paraweinsäure*, indem er fand, daſs sich dieselbe ganz gleich bei der trockenen Destillation verhält, auch eine brenzliche Säure giebt, die in *Allem* mit der der Weinsäure *identisch* ist, zumal da die *Citronensäure* und *Aepfelsäure*, die ebenfalls isomerisch sind, ihm durchaus verschiedene brenzliche Säuren lieferten.

Dieser schönen Arbeit läſst der Verfasser die *Beobachtungen über die brenzlichen Säuren im Allgemeinen* folgen.

Bis jetzt, sagt der Verfasser, ist es nicht möglich gewesen eine allgemeine Beziehung zu wagen, einen Zusammenhang zu gewahren unter den brenzlichen Säuren und

denjenigen, von welchen sie erhalten werden. Die aufserordentlich zusammengesetzte Natur der Körper, welche bei der trockenen Destillation gleichzeitig entstehen, erlaubt nur den Gemeinschlufs der Entstehung dieser zahlreichen Verbindungen selbst; oder die Bildung des brenzlichen Oels, des Essigs, der Gase, der Oxyde, der Kohle und des Kohlenwasserstoffs, bei der Destillation der Aepfelsäure z. B. erscheinen eben so nothwendig, wie die der Brenzäpfelsäure selbst und die Zusammensetzung der letzten hat weiter keinen Zusammenhang mehr mit derjenigen der Aepfelsäure, als die Zusammensetzung dieser oder jener Substanz, welche die Erhitzung erzeugt hatte.

Doch haben die jüngsten Versuche, zuerst über den Gerbstoff und die Gallussäure, dann über die Aepfelsäure, ganz den Stand unserer Kenntnisse über diesen Theil der Chemie organischer Körper geändert.

In der Kürze sind diese Versuche folgende:

Wenn man in einem zweckgemäfsen Apparate und bei einer unveränderlichen Temperatur von 250° den Gerbstoff, dessen Formel $= C_{18}\, H_{16}\, O_{12}$ ist, erhitzt, so bemerkt man eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure, die gänzlich vom Kali absorbirt wird; reines Wasser, welches längs des Halses der Retorte herabfliefst und am untern Theile eine fixe ebenfalls reine Säure.

Die Produkte dieser chemischen Thätigkeit lassen sich mit Genauigkeit darstellen durch

$$3\,(C_{18}\, H_{16}\, O_{12}) = 6\,(C\, O_2) + 8\,(H_2O) + 8\,(C_6\, H_4\, O_2)$$

$C_6\, H_4\, O_2$ repräsentirt die Meta-Gallussäure.

Bei einer Temperatur von 215° geht die Gallussäure $= C_7\, H_6\, O_5$ über in Kohlensäure und Pyrogallussäure, welches ausgedrückt ist durch

$$C_7\, H_6\, O_5 = C\, O_2 + C_6\, H_6\, O_3$$

Bei 250° giebt sie, statt der Pyrogallusäure, wovon sich auch nicht die geringste Menge erzeugt, Metagallussäure, Wasser und Kohlensäure. Man hat alsdann

$$C_7 H_6 O_6 = CO_2 + H_2O + C_6 H_4 O_3$$

Bei 150° verändert sich die Aepfelsäure vollständig in Wasser und in eine besondere Säure, welche sich von ihr nur durch diesen Wasserverlust unterscheidet.

Wenn man Sorge trägt, die Grenze der Temperaturen, wie sie der Verfasser angezeigt hat, nicht zu überschreiten, so bildet sich durchaus nur Wasser, Kohlensäure und die genannten brenzlichen Säuren. Die mannichfaltigen Produkte, welche man seither bei der trockenen Destillation zu beobachten gewohnt war, bilden sich nicht. *Die Destillation ist weiſs*, wenn man sich so ausdrücken darf, und die Trennung, welche sie in den Elementen der organischen Säuren veranlaſst, ist eben so klar als einfach und merkwürdig. Man sieht eine an und für sich fixe Säure sich vollständig in flüchtige Zusammensetzungen auf die Weise sich umbilden, daſs nach der Destillation nichts in den Destillationsgefäſsen bleibt, oder die brenzliche Säure, wenn sie selbst fix ist, bleibt auf dem Grund des Gefäſses in vollständiger Reinheit.

Es wäre der Mühe werth, sagt der Verfasser weiter, zu suchen diese neuen Destillationsarten allgemeiner durchzuführen, zu prüfen, ob es nicht möglich wäre unmittelbar reine brenzliche Säuren auch von andern brenzlichen Säuren hervor zu bringen, indem man bei der Zersetzung eben so niedrige und constante Temperaturen anwendete, wie es diese Zersetzung selbst zulassen würde, und die neben denselben uns Wasser und Kohlensäure ausgaben. Groſse Schwierigkeiten würden ohne Zweifel sich zeigen; allein würde man nicht einige davon besiegen und aus einer gewissen Anzahl reiner und bestimmter Thatsachen etwas Allgemeines entnehmen können?

Das Experiment hat schon auf diese Fragen geantwortet. Die Destillation der vegetabilischen Säuren, seither als eine der zusammengesetztesten Operationen der Chemie betrachtet, kann jetzt mit Bestimmtheit zergliedert werden.

Die Produkte, welche durch sie entstehen, sind einem und demselben Gesetze unterworfen, welches man auf folgende Weise ausdrücken kann:

Irgend eine brenzliche Säure, plus einer gewissen Menge Wassers und Kohlensäure, oder nur die eine dieser beiden binären Verbindungen, repräsentirt immer die Säure, welche sie erzeugt hat.

Der Verfasser fährt nun fort weitere Begründungen für dieses Geserz aufzuzählen und dasselbe dann auch auf diejenigen Säuren auszudehnen, die an und für sich flüchtig sind, aber in Verbindung mit manchen Basen eine Zersetzung erfahren können.

Am Schlusse dieser Abhandlung sagt der Verfasser:

Es bestehen unter den fixen vegetabilischen und den correspondirenden brenzlichen Säuren, hinsichtlich der Sättigungscapacität Beziehungen, bei denen ich mich noch in etwas verweilen werde, obschon es mir nicht möglich seyn wird, dadurch zu irgend einem genügenden Gesichtspunkt der Speculation zu gelangen.

Bald ist das Atomgewicht der brenzlichen Säure beträchtlicher als das derjenigen Säure, von der sie abstammt, bald ist es geringer. Im letzten Fall entweichen Wasser und Kohlensäure, wie wenn sie in dem Zustande von träger Masse in der fixen Säure vorher vorhanden gewesen wären. Die Sättigungscapacität der neuen Säure ist davon nicht verändert worden; in den andern Fällen erzeugt ein Atom der organischen Säure ein Atom der brenzlichen auf die Weise, dafs wenn man das Gewicht der Säure vergleicht, welches nöthig ist, um ein Atom der Base zu sättigen, dieses Gewicht sich genau in dem Verhältnisse vermindert, als Wasser und Kohlensäure sich verflüchtigt haben.

So erzeugt z. B. ein Atom äpfelsaures Kali = $KOC_4H_4O_4$ = 1320,57 1 Atom brenzäpfelsaures oder parabrenzäpfelsaures Kali = $KOC_4H_2O_3$ = 1208,10. Der Unterschied 112,47 ist genau das Gewicht des Wassers,

welches sich entbinden würde in der Voraussetzung, dafs die an Basen gebundene Aepfelsäure sich, wie wenn sie frei wäre, verhalten würde.

Ebenso giebt 1 Atom Gallussäure $= C_7 H_6 O_5$ bei 200° 1 Atom Brenzgallussäure $= C_6 H_6 O_3$ welches genau um ein Atomgewicht Kohlensäure geringer ist, die gleichzeitig sich bildete.

Besser noch lassen sich diese Zersetzungen mit denjenigen der unterschwefligen Säure und der unterschwefligsauren Salze vergleichen, denn das schwefelsaure Salz, welches von der Röstung des unterschwefligsauren abstammt, ist in dem Falle neutral, wo diefs letzte Salz es selbst ist, und das Atomgewicht der Schwefelsäure, welche mit dem Kali vereinigt bleibt, ist nothwendigerweise um das Gewicht der sich verflüchtigt habenden schwefligen Säure verringert worden.

In andern Fällen ergeben sich nicht gleiche Resultate. Die Kohlensäure und das Wasser vermindern das Sättigungsvermögen der brenzlichen Säure dem vorhergehenden Falle ganz entgegengesetzt, d. h. ihr Atomgewicht vermehrt sich selbst im Verhältnisse der Verluste an Wasser und Kohlensäure. Dies ist der Fall bei der Mecon- und Metameconsäure; denn wenn man, wie dies Herr Liebig bemerkt hat, von einem Atom Meconsäure $= C_7 H_4 O_7$, ein Atom Kohlensäure $= CO_2$ abzieht, so bleibt $C_6 H_4 O_5$, welches genau ½ Atom Metameconsäure giebt.

Gleicher Weise sind 2 Atome Gallussäure erforderlich, um 1 Atom Metagallussäure zu erzeugen, was folgende Gleichung ausdrückt:

$$2\,(C_7 H_6 O_5) = (C_{12} H_6 O_3 + H_2O) + 2\,(H_2O) + 2\,(CO_2)$$

Die Wirkung der constanten und gemäfsigten Temperaturen auf die indifferenten organischen Substanzen hat mich bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultate geführt. Demohngeachtet scheint es, dafs, indem man sie über unorganische Oxyde destillirt, einige eine Zersetzung von der

Ordnung der flüchtigen Säuren zu zeigen fähig sind. Herr Fremy, welcher sich schon längere Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt, wird demnächst die Resultate seiner Versuche zu öffentlicher Kenntnifs bringen.

(Auszug aus den Annales de chimie et de physique. Juillet 1834.)

Ueber eine neue, durch Destillation von Wein- und Traubensäure erhaltene Säure;

von

J. Berzelius.

Um die Geschichte der Traubensäure in meinem Handbuche etwas vollständiger zu geben, habe ich eine Untersuchung der von mir, bei meiner ersten Arbeit über diese Säure, angekündigten Brenztraubensäure vorgenommen. Ich habe damit die Untersuchung aller Nebenprodukte der trockenen Destillation verbunden, was mich aber sehr lange beschäftigen wird. — Pelouze hat kürzlich die trockene Destillation der Wein- und Traubensäure untersucht und erklärt, dafs beide die nämliche Brenzweinsäure und ganz dieselben Destillationsprodukte geben, wozu er noch Essigsäure, die fast krystallisirend ist, rechnet.*) Es ist dies aber keine Essigsäure, sondern eine neue eigenthümliche Säure. Er hat übrigens recht, dafs sie eben sowohl von der Weinsäure als von der Traubensäure erhalten wird. Ich werde sie *Brenz-Traubensäure, Acidum pyruvicum*, nennen. — Man bekommt sie indem man fatiscirte Traubensäure oder trockene Weinsäure bei ohngefähr + 200° destillirt und das gelbliche Destillat im Wasserbad wieder rectificirt, indem man die erste Hälfte, die wirklich etwas Essigsäure enthält, für sich aufnimmt. Die letzte Hälfte hat folgende Eigenschaften: gelbliche Flüssigkeit, die etwas zähflüssig ist,

*) Vergl. die vorhergehende Abhandlung. D. R.

schwachen, sauren, dem der Essigsäure etwas ähnelnden Geruch (ohngefähr wie ein Gemenge von Salzsäure und Essigsäure) und brennend sauren Geschmack hat. — Eigenschwere 1,25, schiefst noch bei — 5° nicht an. Zerlegt sich bei jeder neuen Destillation etwas, und dieses scheint auch mit der gasförmigen Säure der Fall zu seyn, so dafs das Destillat immer etwas gelblich gefärbt ausfällt, durch aufgelöste nicht flüchtige Stoffe, doch in so geringer Menge, dafs die Säure beinahe ohne Rückstand in offener Luft verdampft, in der Wärme wird der Rückstand gröfser. Die Zusammensetzung dieser Säure ist C = 46,042, H = 3,762 O = 50,195, d. h. $C^6 H^6 O^5$ oder eine Weinsäure, die sich mit noch der Hälfte ihres Radicals verbunden hat, oder eine Brenzweinsäure, die 1 At. Kohlensäure in Verbindung aufgenommen hat. Ihr Atomgewicht ist 996,116, und ihre Sättigungscapacität 10,04.

Sie giebt mit den Basen eigene Salze, die, wenn sie krystallisirt sind und zerdrückt werden, ein talkartiges Gefühl hervorbringen. Sie krystallisiren nur wenn sie kalt bereitet sind. Erhitzt man die Auflösung und dampft sie dann kalt über Schwefelsäure ab, oder wenn man sie in der Wärme abdampft, so werden sie wie durchscheinendes Gummi, und gewöhnlich gelblich. Salze der Metalloxyde nehmen wohl den gummigen Zustand nicht an, bringen aber mit der gummigen Modification der Erden oder Alkalien, durch doppelte Decomposition, dieser Modification entsprechende Verbindungen hervor. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Pyruvate nur mit Schwierigkeit. In der Kälte entsteht kein saurer Geruch, in der Wärme aber ein salzsäure-ähnlicher, und dann wird die Masse bald schwarz, so dafs die Säure sich auf diese Weise nicht in concentrirtem Zustande darstellen läfst. — Das Kalisalz ist deliquescent. Das Natronsalz schiefst in schönen grofsen Prismen an, die kein Krystallwasser enthalten. Das Ammoniaksalz ist deliquescent. Das Lithionsalz ist ziemlich träge auflöslich

und schiefst in Körnern an. Das Barytsalz bildet Schuppen, die 1 Atom Krystallwasser enthalten, welches es bei + 100° fahren läfst. Das Strontiansalz bildet kleine, schwerlösliche Spiefschen oder Körnchen, die sich viel leichter in warmem als in kaltem Wasser auflösen. Das Kalksalz gibt eine Haut von Körnern, die, noch einmal aufgelöst, auch ohne Wärme gummiartig werden. Thon- Beryll- und Yttererde bilden gummiartige neutrale Salze und unlösliche, flockige basische Salze. — Die Zink-, Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Nickel- und Kobaltsalze sind schwer auflöslich und bilden leichte Körner, die sich aus der Flüssigkeit absetzen, so wie sie gesättigt wird. Sie enthalten 3 Atomen Krystallwasser. — Zink und Eisen, die sich mit Wasserstoffentbindung in der Säure auflösen, bringen gleich die der gummigen Modification entsprechenden gelatinösen Verbindungen hervor. Das Bleisalz fällt als ein weifses Krystallpulver nieder. Es ist in Wasser sehr wenig auflöslich; in Ueberschufs der Säure ist es löslich und trocknet zu einem Gummi ein, aus welchem Wasser einen Theil auszieht, indem das meiste als weifses Pulver zurückbleibt. Dieses Salz wird bei + 100° citronengelb. Es enthält 1 Atom Krystallwasser, welches es auch bei 120° nicht fahren läfst, wird aber dabei orange. Diese Färbung ist durchaus von der nämlichen Art, wie die der Säure, durch Destillation, und trifft beinahe mit allen seinen Salzen ein, nur bei verschiedener Hitze. Das Silbersalz ist schwerlöslich, schneeweifs, schiefst aus der kochend heifs gemachten Auflösung in Blättchen an, wodurch die Flüssigkeit gesteht. Enthält kein Wasser. Giebt in trockener Destillation Essigsäure, mit etwas Brenztraubensäure vermischt, und hinterläfst kohlehaltiges Silber.

Verfahren die Gallertsäure und die gallertsauren Alkalien zu gewinnen;

von

H. Simonis zu Nancy. *)

Die Anwendung der Gallertsäure (acide pectique) und der gallertsauren Verbindungen (des pectates) zu medicinischen oder angenehmen Gélées ist bis jetzt noch nicht so allgemein, wie sie es zu seyn verdiente; ich glaube, dafs diefs wohl nur in der Schwierigkeit, sich dieselben zu verschaffen und des davon abhängigen ziemlich hohen Kaufpreises seinen Grund hat; in der That die Operation ist mifslich, langdauernd und gelingt der Manipulation wegen, die sie erheischt, nicht immer dem Ungeübten. Der Zweck dieser Notiz ist, sie beträchtlich abzukürzen, eine Substanz dazu verwendend, welche bis jetzt unbeachtet blieb und dergestalt ohne Werth ist, dafs sie von den Pharmaceuten und Conditoren, welche ohne Gährung Johannisbeer-Syrup darstellen, in grofser Menge weggeworfen wird; gewifs, gelegentlich bemerkt, ist diefs die beste Methode und welche verdient ausschliefslich angenommen zu werden. Ich lasse hier die Verfahrungsart folgen, welche ich seit mehreren Jahren anwende, die Beobachtungen des Herrn Braconnot über die Umwandlung der Pflanzengallerte durch fixe Alkalien in Gallertsäure dabei benutzend.

Man sondert aus dem Safte der Johannesbeeren den freiwillig sich in denselben, nach dem Vermischen mit dem Safte der sauren Kirschen sehr reichlich bildenden Schleim oder Gallerte, wäscht dieselbe dann, um so viel als möglich die färbende Substanz daraus zu entfernen, und kocht sie mit einer ausreichenden Menge einer sehr schwachen Lauge von caustischem Kali, hierauf giefst man die

*) Journal de Pharmacie Nro. VIII. (Aout 1834) pag. 478.

stark gefärbte und gallertsaure Kali enthaltende Flüssigkeit, um die Ueberreste von den Johannisbeeren, welche ihr beigemengt seyn könnten, daraus zu sondern, durch grobe Leinwand. Man zersetzt die gallertsauren Verbindungen, indem man unter Umrühren nach und nach eine ausreichende Menge flüssigen Chlorkalks zusetzt, die Flüssigkeit erscheint schnell entfärbt und es bilden sich weifsliche Flocken von gallertsaurem Kalk in derselben, die man auf Leinwand sammelt, hierauf mit, durch Chlorwasserstoffsäure schwach gesäuertem Wasser anrührt, welche ihn zersetzt. Die so gefällte Gallertsäure bringt man zur Sonderung von der Flüssigkeit auf Leinwand, wäscht sie mit destillirtem oder Regenwasser sorgfältig aus und prefst den gröfsten Theil des Wassers davon ab.

In diesem Zustande ist die Gallertsäure fast ohne Farbe, durchscheinend, ein dichtes Gélée darstellend; sie läfst sich mit den Alkalien auserordentlich leicht verbinden, und schon einige Tropfen Ammoniaks reichen hin, sie in eine braune Flüssigkeit zu verwandeln; soll gallertsaures Ammoniak dargestellt werden, so setzt man von diesem Alkali so viel zu, dafs sie eine Consistenz von einem klaren Syrup erhält, welchen man durch graues Papier filtrirt; hiervon bringt man in dünnen Schichten auf prozellanene oder fayencene Teller und setzt diese der Wärme des Trockenofens oder der Augustsonne aus; es trocknet schnell, sich zusammenziehend zu braunen, durchsichtigen, glasartigen Platten, das völlig trockene gallertsaure Ammoniak darstellend, welches in destillirtem Wasser löslich ist, aus welchem Alkohol oder Zucker die Gallertsäure in Gestalt einer voluminösen Gallerte ausscheiden.

Wendet man anstatt des Ammoniaks caustisches Natron oder Kali an, so erhält man auf gleiche Weise die gallertsauren Verbindungen dieser Basen.

Das Wasser, welches man sich zum Auswaschen bedient, darf durchaus keinen Kalk oder Kalksalze enthalten,

indem die geringste Quantität, welche dasselbe davon enthalten könnte, eine Wiederbildung des gallertsauren Kalks und so das Mifslingen der Operation bedingen würde.

Von 200 ℔ rother Johannisbeeren erhielt ich 8 Unzen gallertsauren Ammoniaks, welche dem 500fachen ihres Gewichts an Wasser eine schleimige Consistenz geben können.

Wenn man eine grofse Quantität an Gallertsäure darzustellen hat, kann die Anwendung von so viel destillirtem oder Regenwasser zum Auswaschen schwierig werden; ich habe dasselbe mit Erfolg durch Quell- und selbst Brunnenwasser ersetzt, aus welchem ich den Kalk durch einen geringen Zusatz von Kali entfernte; man mufs sich hiebei jedoch hüten das Wasser alkalisch zu machen, weil es gegen das Ende des Auswaschens Gallertsäure auflösen und so die Ausbeute vermindern würde.

Ueber den Einfluss der chemischen Analyse auf die, durch die Zeit und die Erfahrung sanctionirten pharmaceutischen Vorschriften und ins Besondere auf den Eisenhut (l'Aconit) und seiner Präparate;

von

Polydore Boullay. *)

In der Abhandlung, die ich vor einigen Monaten in der pharmaceutischen Schule vertheidigt habe und wovon Herr Planche summarisch die Gründe in diesem Journale mitgetheilt hat, habe ich verschiedene Meinungen geäufsert, welche für den ersten Blick widersprechend und veraltet

*) Journal de Pharmacie Nro. IX. Sept. 1834. pag. 527.

erscheinen könnten, die aber, wie ich es hoffe, die Billigung derjenigen erhalten dürfte, welche sie ohne Vorurtheil prüfen werden.

Ich halte es für nützlich, und in dem Augenblick, wo die neue Gesetzgebung das Praktische unseres Faches zu regeln sucht und die Revision der gesetzlichen Vorschriften darauf gründen kann, sachgemäfs auf diese Discussion zurück zu kommen.

Ich habe die täglich sich wiederholenden Nachtheile bezeichnet, welche allmählig eingeschlichene Veränderungen in den eingeführten Vorschriften zur Folge haben und wovon das Wichtigste das ist, dafs diese Unbeständigkeit die Therapie verhindern könne, eine wirkliche Wissenschaft zu werden. Ich habe mit einiger Ausführlichkeit bei der Gefahr verweilt, in welchen Irrthum man verfallen könne, wenn man die Revision der Vorschriften auf theoretische Betrachtungen, oder von der chemischen Analyse hergeleitet, gründen wollte. Trotz der ungeheuren Fortschritte, welche die Chemie organischer Körper seit einigen Jahren gemacht hat, ist es nicht schwer einzusehen, wie viel noch zu thun übrig ist. Täglich vermehrt sich die Zahl der Körper, welche die verschiedenen officinellen Pflanzenprodukte zusammensetzen und beweisen uns, dafs jede, auf die Analyse gegründete Auslegung kaum für die Stunde, in welcher sie aufgezeichnet wurde, gelten kann. Ich will davon ein Beispiel zu geben suchen, indem ich, zur Stütze meiner Behauptung, die jüngsten Arbeiten über den Eisenhut citire.

In einer vor einem Jahre bekanntgemachten Notiz über die Präparate des Eisenhuts *) hat Herr Soubeiran fest zu stellen gesucht, in welcher Form dieses Medicament verabreicht werden sollte: er glaubt, dafs man sich vor allem fragen soll, *welches das medicinisch wirkende Princip*

*) Journal de Ph., XIX. pag. 600.

dieser narkotischen Pflanze sey. Ich will mit einigen Worten die von H. Soubeiran aufgestellte Discussion in Erinnerung bringen.

„Obgleich uns die Natur des wirkenden Princips des „Eisenhuts wenig bekannt ist, so geht aus den gemein„samen Beobachtungen über die Pflanzenfamilie, welcher „er angehört, hervor, daſs dasselbe sehr flüchtig sey. Die „natürliche Folge dieser Thatsachc ist, daſs die Anwen„dung von Wärme für die pharmaceutischen Präparate des Eisenhuts besonders vermieden werden müsse.“ H. Soubeiran schlieſst natürlich daraus, „daſs die Extractform, „von Störck empfohlen, und welche fast die einzige ist, „zu welcher man noch Zuflucht bis jetzt genommen habe, „wirklich die einzige von allen sey, die man verwerfen „sollte.“

Dieser Ausspruch scheint mir um so mehr gewagt zu seyn, als um dieselbe Zeit H. Roches der medicinischen Gesellschaft des Departements angezeigt hatte, daſs er von dem, von meinem Vater entnommenen Extractum Aconiti eine sehr gute Wirkung erhalten hätte, indem er es in kleinen Gaben angewandt hatte. Seitdem haben Herr Delens und besonders Herr Téallier die Beobachtungen des Herrn Roches durch zahlreiche Erfolge bestätigt. Diese neue Anwendungen reihen sich auserdem nur den, von der kräftigen Wirksamkeit des Extracti Aconiti seit langer Zeit erwiesenen Thatsachen an. Nun aber war das Extract, welches sich die H. Roches, Delens und Téallier bedient haben, durch Abdampfung an der freien Luft erhalten worden.

Doch H. Soubeiran fügt hinzu: „Man wird sich fra„gen, wie man früher von dem Extractum Aconiti in der Me„dicin so bemerkbare Wirkungen habe beobachten können.“ „Das Experiment hat mich diesen vermeinten Widerspruch „zwischen der chemischen Theorie und den Beobachtungen „am Krankenbette gelehrt. Es ist Gegentheils die Ansicht

„des H. Braconnot, daſs das flüchtige wirkende Princip „nur durch eine hinreichende hohe Temperatur ganz ver„schwinden würde. Ich habe die aus der frischen Pflanze „dargestellte Tinctura Aconiti so lange destillirt, bis sämmtli„cher Weingeist davon geschieden war; in dem Destillations„apparate blieb eine Flüssigkeit, wovon das Experiment „giftige Wirkungen nachwies; allein sie hörten auf sich zu „äuſsern, nach einer im Wasserbade erfolgten Abdampfung."

Um zu zeigen, worin diese augenscheinliche Anomalie und diese scheinbaren Widersprüche bestehen, werde ich die neuesten Resultate der Analyse mittheilen, die den Grund der frühern irrigen Ansichten aufklären.

Der Eisenhut enthält, auſser dem scharfen und flüchtigen, seit lange bezeichneten Stoff, einen andern, welcher vor Kurzem von den H. Geiger und Hesse entdeckt wurde: es ist dies das Princip, welches nicht flüchtig ist, das *Aconitin* nämlich, welchem das Extractum Aconiti einen groſsen Theil seiner Eigenschaft scheint zu verdanken zu haben; es hängen dieselben ohne Zweifel auch von einem Theil der flüchtigen Substanz ab, wovon die Verflüchtigung niemals ganz vollständig ist; denn nach diesen Chemikern *ist das scharfe Princip innig mit dem unreinen Aconitin vereinigt* und man hat Mühe sie zu sondern; allein angenommen, daſs durch das Abdampfen sämmtlicher in dem Eisenhut enthaltene flüchtige Stoff verloren ginge, so würde von dem Aconitin allein das Extract noch kräftige Wirkungen zeigen. Nach den Hrn. Geiger und Hesse ist das Aconitin selbst in einem sehr hohen Grade giftig, 1,5 Gr. *) in schwachem Weingeist aufgelöst, reichen hin einen Sperling innerhalb einigen Minuten zu tödten, 1,10 Gr. **) thun es mit der Schnelligkeit des Blitzes.

---

*) Soll heiſsen 1/50 Gr. D. R.

**) Soll heiſsen 1/10 Gr. D. R.

H. Geiger hatte schon im Jahre 1832 einige mit den Aconitumarten unternommene, physiologische Experimente veröffentlicht, wodurch er zu glauben veranlaſst wurde, daſs neben dem leicht zerstörbaren scharfen Stoffe eine davon ganz verschiedene narkotische Substanz existire, weil die Blätter von *Aconitum Napellus*, selbst spät eingesammelt, und wovon der Geschmack im Ganzen nicht scharf war, eine sehr energisch narcotische Wirkung verspüren lieſsen.

Die heutige Analyse ist also mit den theoretischen Reflexionen im Widersprnche, welche, da sie vor einigen Monaten weniger vollkommen war, sie selbst hervorgerufen hatte. Diesen, durch das Experiment wohl begründeten physiologischen Resultaten, an welchen sie fast gezweifelt hatte, fügt sie jetzt ihre Bestätigung bei.

Diese zwei Ordnungen von Thatsachen bestimmen nun festzustellen, daſs das Extractum Aconiti ein unbestreitbar mit medicinischen Kräften begabtes Medicament ist. Gleichviel ob es seine Wirkung dem Aconitin allein, oder der Vereinigung dieses mit dem scharfen Stoffe, der ihm so stark anhängt, verdanke, immer erheischt seine Bereitung, damit es gut und zuverlässig sey, alle mögliche Sorgfalt.

Die Tinct. Aconiti, dargestellt durch das Vermischen des Saftes der frischen Pflanze mit Weingeist, wie sie H. Soubeiran vorschlägt, ist ein Arzeneimittel, welches nützliche Anwendungen bieten kann; sie erhält aber hierdurch den ganzen Gehalt an scharfer Substanz und kann somit nie das Extractum Aconiti ersetzen. Diese Tinctur ist ein Mittel, dessen Wirkung ein neues Studium und genaue Versuche verlangt. *)

*) Diese hier etwas oberflächlich und verworren hingeworfenen Ideen beweisen immer mehr und mehr die Nothwendigkeit eines fortgesetzten *genauen* Studiums der Bestandtheile aller Arzneikörper für die practische Medicin. D. R.

Ueber zwei als Gummiarten betrachtete natürliche Pflanzenprodukte;

von

Guérin Varry

(Vorgelesen in der Akademie der Wissenschaften, den 30. Juli 1833; Auszug aus den Annales de chimie et de physique. Juillet 1834.)

In einer Abhandlung über die aus den Bäumen ausfliefsenden Gummiarten, hat der Verfasser dargethan, dafs dieselben sich in drei verschiedene Abtheilungen bringen lassen, nämlich *Arabin*, *Cerasin* und *Bassorin*.

Er zeigte hierbei, dafs das Cerasin durch seine Unauflöslichkeit in kaltem Wasser sich von dem Arabin unterscheidet, dafs es längere Zeit mit kochendem Wasser in Berührung erhalten, in letzteres sich umwandelt, und dafs man diese beiden Körper *isomerisch* betrachten könne, zumal da die Analyse keinen Unterschied in der elementaren Zusammensetzung entdecken läfst.

Um diese Arbeit zu vollenden, blieb dem Verfasser noch übrig, mehrere andere Körper, welchen man den Namen *Gummi* beigelegt hat, zu untersuchen. Die hierauf sich beziehenden Untersuchungen würde längst schon der Verfasser der Akademie vorgelegt haben, wenn ihn nicht neuerdings bekanntgemachte Versuche über das Stärkmehl, welche im Widerspruche mit dem seinigen sind, veranlafst hätten aufs Neue seine, vor jenen Veröffentlichungen erhaltenen, Resultate zu bestätigen.

Es theilt der Verfasser diese Arbeit in zwei Theile, wovon der erste die Prüfung *des in Wasser löslichen Theils des Stärkmehls*, von welchem H. Raspail unter dem Namen Gummi gesprochen hat, und der zweite die *des löslichen Theils des isländischen Mooses*, welches von mehreren

Chemikern als ein *Gummi*, und von H. Berzelius als eine *Art Stärkmehl* betrachtet wird, umfassen soll.

Es wird genügen von der vorliegenden, sehr ausführlich beschriebenen, Arbeit des Verfassers hier das Endresultat zu geben.

Das Stärkmehl fand der Verfasser zusammengesetzt aus 2,96 p. c. einer in kaltem wie in kochendem Wasser unlöslichen Substanz, welche er *tegumentäres Amidin* (amidin tégumentaire) nennt, und welche er als *isomerisch* mit der Holzfaser betrachtet, und aus 97,04 p. c. einer löslichen Substanz, welche einen unlöslichen, mit dem tegumentären Amidin identischen Körper *(lösliches? Amidin)* enthält, und einen löslichen, welchen er *Amidine* nennt. Die Amidine verhält sich zum löslichen Amidin wie 60,45 zu 39,55.

Nach dem Verfasser zeigt das *tegumentäre Amidin* folgende Eigenschaften: Getrocknet bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur, ist es schwach gelb gefärbt, zeigt das Ansehen von mit kleinen Krümmchen gemengten Häutchen, und ist leicht in Pulver zu verwandeln. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, und ist ohne Wirkung auf die Reactionspapiere. Mit der wässerigen Jodlösung liefert es eine schöne blaue Farbe, welche verschwindet, wenn man die Flüssigkeit bis zu 90° erwärmt, aber beim Erkaltnn wieder erscheint; es ist diese Erscheinung derjenigen ähnlich, die H. Lassaigne an den Abwaschwassern des Stärkmehls zuerst beobachtet hat.

Im kalten wie kochenden Wasser, in Alkohol und Aether ist es unauflöslich. Mit Wasser 10 Monate lang beim Zutritt der Luft in Berührung gelassen, zeigte es keine Veränderung.

100 Theile davon mit 800 Theilen Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt, gaben 25,46 Theile wasserfreie Kleesäure. Nach Art der Holzfasser läfst es sich mit 2¼ Theil concentrirter Schwefelsäure behandelt, in Krümmelzucker umwandeln u. s. w.

Die chemische Untersuchung gab dem Verfasser

1) an näheren Bestandtheilen

Wasser	10,99
Asche	1,00
Tegum. Amidin	88,01
	100,00

2) an entfernten Bestandtheilen

	gefunden	berechnet At.	berechnet Proc.
Sauerstoff	40,67	4	40,10
Kohlenstoff	52,74	7	53,64
Wasserstoff	6,59	10	6,26
	100,00		100,00

Mit der bekannten Analyse der Holzfaser von Gay-Lussac und Thenard verglichen, zeigt sich ein unbedeutender Unterschied.

Die Amidine ist nach dem Verfasser: vollkommen getrocknet, kaum gelblich gefärbt; in gewässertem Zustande ist sie weiſs, sie besitzt weder Geruch noch Geschmack In dünnen Täfelchen ist sie durchsichtig und läſst sich leicht in Pulver verwandeln. Kaltes Wasser löst sie vollkommen auf, sehr schleimig davon werdend; in kochendem Wasser ist sie viel löslicher. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Sie hängt sich beim Abdampfen so fest an die Wände des Gefäſses an, daſs zuweilen das Email der Abdampfschalen damit sich loslöst. Im Wasser gelöst, wird sie nach einigen Tagen sauer, sich leicht trübend.

Die Salpetersäure und die Salzsäure liefern in der Kälte Lösungen mit ihr, welche sich durch Jod stark blau färben. Schwefelsäure löst die Amidine weniger gut. In Kali ist sie löslich; wird diese Lösung mit einer Säure gesättigt, so wird sie durch Jod schön blau gefärbt, wodurch man sehr geringe Mengen von Amidine wahrnehmen kann.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert sie nur Kleesäure.

100 Theile Amidine mit 250 Th. Schwefelsäure von 66° behandelt, lieferten 95,8 Theile wasserfreien Zuckers.

Die Analyse grb dem Verfasser

1) an näheren Bestandtheilen.

Wasser	3,00
Asche	0,20
Amidine	96,80
	100,00

2) an entfernten:

	gefunden	berechnet At.	berechnet Proc.
Sauerstoff	53,15	5	52,59
Kohlenstoff	39,72	5	40,14
Wasserstoff	7,13	11	7,22
	100,00		100,00

Um das Stärkmehl in Amidin und Amidine zu zerlegen, verfährt man nach dem Verfasser wie folgt:

Ein Theil in 100 Theilen Wasser vertheiltes Kartoffel-Stärkmehl kocht man ¼ Stunde lang und gieſst die Flüssigkeit in ein Präcipitirgefäſs; man wartet, bis der gröſsere Theil der Tegumenten sich abgesetzt haben, worauf man die Flüssigkeit abgieſst und sie filtrirt. Das Filtrat enthält jetzt die Amidine und das vermittelst derselben lösliche Amidin. Man dampft sie unter gelindem Kochen bis zur Syrupsconsistenz ab, bringt sie hierauf auf Leinwand, die man zusammendreht; auf dieser bleibt das Amidin zurück und läſst eine Flüssigkeit hindurch, welche man bei einer Temperatur unter 100° abdampft; es setzt sich noch eine Parthie Amidin ab; man filtrirt und dampft aufs Neue ab und wiederholt wohl viermal diese letzte Operation, wobei man eine Flüssigkeit erhält, die, bis zur Trockne abgedampft, einen Rückstand läſst, der vollständig in kaltem Wasser löslich ist. Diese neue Auflösung wird durch Thier-

kohle entfärbt, gereinigt und durch Alkohol gefällt; den Niederschlag sammelt man auf ein Filter, wäscht ihn mit Alkohol von 86° aus, löst ihn in der geringsten Menge Wasser und dampft die Lösung im Wasserbade ab. Der Rückstand stellt die reine Amidine dar.

100 Theile Stärkmehl mit 250 Theilen Schwefelsäure von 66° behandelt, lieferten dem Verfasser 91,52 wasserfreien und 115,7 Theile wasserhaltigen Zucker, woraus erhellt, dafs man nicht eben so viel wasserfreien Zucker erhält, als man Stärkmehl angewandt hat.

Das Stärkmehl vierzehn Monate lang in luftfreiem Wasser aufbewahrt, hatte nicht die geringste Veränderung erfahren, während es in lufthaltigem sich verdorben zeigte und die Flüssigkeit sauer geworden war.

Eine kleine Menge Alkohol in eine Stärkmehl-Auflösung gegossen, verspätete dessen Zersetzung.

Das isländische Moos mit einer ausreichenden Menge Wassers behandelt, gab dem Verfasser einen unauflöslichen Rückstand, welcker mit Jod nicht blau gefärbt wurde, und eine lösliche Substanz, welche er *Lichenin* nennt, die sich mit Jod im Vergleich geringer blau färbte, als eine gleiche Quantität Amidine.

Das Lichenin ist isomerisch mit der Amidine. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert es dieselbe Quantität Zucker, und es zeigt sich nur darin von jener verschieden, dafs es schwierig in kaltem Wasser löslich ist und mit demselben eine Gallerte bildet.

Nach dem Verfasser ist es unmöglich mit Berzelius das Lichenin zu den Stärkmehlarten zu zählen, indem es kein Amidin enthält.

Eben so läfst sich nach dem Verfasser der in Wasser lösliche Theil des Stärkmehls und des isländischen Mooses nicht zu den Gummiarten zählen, indem sie, mit Salpetersäure behandelt, keine Spur von Schleimsäure liefern. *)

*) Vergl. über Stärkmehl vorzüglich auch *Fritzsche* in diesen Annalen Bd. XII. S. 263. D. R.

Ueber das Zimmtöl;

von den Herrn.

Dumas und Péligot. *)

(Auszug aus dem der Akademie der Wissenschaften am 11. Aug. 1834 vorgelesenen Abhandlung)

Auf die Reinheit der Oele, welche der Handel liefert, kann man nicht zählen, weshalb die Verfasser das Oel, mit welchem sie experimentirten, sich selbst dargestellt haben; es gab ihnen eine Zusammensetzung, welche sich durch folgende Formel darstellen läfst

$$C_{36}\ H_{16}\ O_2$$

Das Sauerstoffgas wird rasch von Zimmtöl absorbirt, vorzüglich wenn sie feucht ist, wobei sich eine eigenthümliche Säure bildet, welche die Verfasser Zimmtsäure (Acide cinnamique) nennen. Es ist dieselbe Säure, welche im alten Oele und im Zimmtwasser entsteht.

Die Zusammensetzung dieser Zimmtsäure gibt die Formel

$$C_{38}\ H_{61}\ O_4$$

wenn sie krystallisirt ist, und

$$C_{36}\ H_{14}\ O_3$$

wenn es wasserfrei ist, wie im getrockneten zimmtsauren Silberoxyd.

Vergleicht man diese Formeln mit der des Zimmtöls, so sieht man sofort, dafs die Zimmtsäure durch eine einfache Oxydation entsteht. Die Zimmtsäure gleicht der Benzoësäure sehr, unterscheidet sich von der letztern aber vorzüglich dadurch, dafs sie von der Salpetersäure angegriffen wird.

Das Zimmtöl in der Kälte mit concentrirter Salpetersäure in Berührung gebracht, gerinnt augenblicklich und bildet eine krystallisirte Salpetersäure-Verbindung, in welcher das Oel die Stelle einer Base spielt. Diese Verbindung hat zur Formel

$$C_{36}\ H_{16}\ O_2 N_2 O_5 H_2 O$$

---

*) Journal de Pharmacie Nro. IX. Sept. 1834. p. 545.

Das Zimmtöl verbindet sich auch mit dem Ammoniakgas und bildet damit ein festes Produkt, durch Aether krystallisirbar zu erhalten, zerreiblich und wovon die Formel sich darstellen läfst durch

$$C_{36}\ H_{16}\ O_{21}\ N_2\ H_6$$

Auch das salzsaure Gas wird von Zimmtöl absorbirt und bildet damit endlich eine Zusammensetzung, wovon die Formel ist

$$C_{36}\ H_{16}\ O_{21}\ Cl_2\ H_2$$

Sowohl wenn man das Zimmtöl mit Salpetersäure erhitzt, als auch wenn man es mit Chlorkalk kochen läfst, erhält man eine grofse Quantität Benzoësäure.

Die Wirkung des trockenen Chlors auf das Oel ist ziemlich zusammengesetzt, es scheint sich zuerst eine dem Benzoyl-Chlorüre entsprechende Verbindung zu bilden; dieselbe hat aber nur einen vorübergehenden Bestand und wird später durch ein in langen weifsen Nadeln krystallisirbares Produkt ersetzt, welches vollständig flüchtig ist und welchem die Verfasser den Namen *Chlorocimor* (Chlorocimore) gegeben haben.

Dieser Körper, welcher alsdann nur entsteht, wenn die Wirkung des Chlors auf das Zimmtöl erschöpft ist, läfst sich durch die Formel $C_{36}\ H_8\ Cl_{32}$ darstellen, welche Analogie mit dem Chloral bietet; sie giebt auserdem einen neuen Beleg von der Richtigkeit der von H. Dumas neuerlich aufgestellten Theorie von den Ergänzungen, denn sie bewahrt sämmtliche Elemente des Zimmtöls mit Ausnahme der 8 Atome Sauerstoff, welche durch 8 Atome Chlors, wie es die Theorie angibt, ersetzt worden sind.

Die Herrn Dumas und Péligot, diese Abhandlung schliesfsend, wovon wir hier nur eine Uebersicht darlegen, theilen die Analyse der Hippursäure mit, welche dargestellt wird durch die Formel $C_{36}\ H_{18}\ N_2\ O_5$ für die gewässerte, und $C_{36}\ H_{16}\ N_2\ O_5$ für die wasserfreie Säure, nach der Analyse des hippursauren Silberoxydes.

Eben so theilen sie die Analyse der Fettsäure (acide sébacique ou sébique), welche manche Schriftsteller mit der Benzoësäure übereinstimmend gefunden hatten mit: die Verbindung ist

$$C_{20}\ H_{18}\ O_4$$

für die sublimirte Säure und

$$C_{20}\ H_{16}\ O_3$$

für die wasserfreie Säure, hierdurch wird diese Säure der Klasse der flüchtigen Fettsäuren einverleibt.

Notiz über einen neuen Alkohol;

von den Herrn

Dumas* und *Péligot.

(Sitzung der Akademie der Wissenschaften, vom 25. August 1834. *)

Dieser neue Alkohol ist nichts anderes als der Holzgeist, welche geistige Flüssigkeit man erhält durch die Destillation der Produkte der trockenen Destillation des Holzes; er hat zur Formel

$$C_4\ H_4,\ H_4\ O_2$$

Diese Formel correspondirt vier Volumen seines Dampfes, welcher ein spec. G. = 1,11 hat. Der Holzgeist enthält demnach die Hälfte ölbildendes Gas weniger, bei eben so viel Wasser, als der gewöhnliche Alkohol.

Mit dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure behandelt, liefert er ein ätherisches, im Wasser lösliches Gas, welches die Formel hat

$$C_4\ H_4,\ H_2\ O$$

correspondirend zwei Volumen seines Dampfes; es ist dies der Schwefeläther des neuen Alkohols. Derselbe bietet die

*) Journal de Pharmacie Nro. IX. Sept. 1834. p. 548.

interessante Eigenthümlichkeit dar, dafs er die nämliche Zusammensetzung wie der gewöhnliche Alkohol hat.

Mit Schwefelsäure und Kochsalz behandelt, liefert der Holzgeist einen neuen sehr flüchtigen Chlorwasserstoff-Aether. Mit Jod und Phosphor einen neuen Jodwasserstoff-Aether, welcher die Formel hat

$$C_4\ H_4\ ,\ J_2\ H_2$$

Mit Salpeter und Schwefelsäure behandelt, gibt er einen neuen Salpeteräther, der schwerer als Wasser ist und die bemerkenswerthe Eigenschaft hat, in geringer Wärme zu detoniren.

Behandelt mit Kleesäure und Schwefelsäure gibt der Holzgeist eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung, welche der neue Oxaläther ist und folgende Formel hat

$$C_4\ O_3\ ,\ C_4\ H_4\ ,\ H_2\ O$$

Die Verfasser bildeten noch flüssige Aether, dem Aether der Essigsäure, Benzoësäure etc. entsprechend. Mit Schwefelsäure, Holzgeist und Baryt erhielten sie ein dem schwefelweinsauren Baryt des Alkohols entsprechendes, in quadratischen Tafeln krystallisirendes Salz. Bei der Destillation dieser Schwefelweinsäure-Verbindung erhielten sie ein, dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff des *Serullas* ähnliches Oel.

Unter den von den Herrn Dumas und Pèligot erzeugten neuen Körpern zeigten viele die sonderbarste Isomerie; keine organische Substanz bildet aufserdem nach ihnen unzweideutigere Verbindungen und bestimmtere Erscheinungen, als der Holzgeist.

Ueber die Zusammensetzung des aus dem Kartoffel-Branntwein abgeschiedenen Oels.

von

H. J. Dumas.

(Annales de chimie et de physique. Juillet 1834.)

Man weiſs, daſs der Fruchtbranntwein oder der Kartoffelbranntwein einen Geruch und einen Geschmack besitzen, welchen man mit dem Namen *Fusel* belegt und den man durch eine Unzahl von Mitteln daraus zu entfernen gesucht hat. Das einzige, welches meines Wissens hier zum Zwecke führt, besteht in der Rectification des Branntweins. Es kann der daraus erhaltene eigentliche Alkohol für ziemlich rein angesehen werden, wenn er weder den Geruch noch den höchst widrigen Geschmack des Branntweins hat.

Es würde sehr unnütz seyn, hier an die Meinungen zu erinnern, welche man über die Ursache dieses Geruchs geäuſsert hat, und welche die vorgeschrittenen Beobachtungen zu bewahren nicht erlauben. Man weiſs gegenwärtig, daſs bei der Rectification des Branntweins ein Oel sich sondert, welches der Stoff ist, der ihm den Geruch und den Geschmack, der ihm zukommt, mittheilt.

Scheele hat zuerst die Gegenwart dieses Oels im Fruchtbranntwein dargethan. Er beobachtete, daſs es sich in der Kälte daraus absondere, und daſs man, wenn es für sich dargestellt wurde, den reinen Weingeist durch die Auflösung damit anschwängern könne.

Fourcroy et Vauquelin haben bewiesen, daſs dieses Oel kein Produkt der Gährung ist, wie einige angenommen hatten, sondern daſs es vielmehr fertig gebildet, z. B. in der Gerste, enthalten wäre, die erschöpft durchs Waschen mit Wasser, ihr Oel an den reinen Alkohol sofort abtrete.

In der letzten Zeit lehrte H. Payen die Substanz kennen, welche, mindestens in den Kartoffeln, dieses Oel einschliefst. Es sind die Tegumente des Stärkmehls, welche diese ölige Materie einschliefsen.

Was die Natur dieses Oels anbetrifft, so existiren unter den Beobachtern verschiedene Ansichten, welche durch die Natur der Produkte selbst, die man untersucht hat, sich darlegen sollen.

Diejenigen, welche den Branntwein der Gerste behandelt haben, haben daraus ein krystallisirbares Oel erhalten, welches nur schwierig sich verflüchtigen läfst, durch die Destillation sich mehr oder weniger zersetzt und so fett sich verhält, dafs es auf dem Papier einen fast bleibenden Fleck hinterläfst. Dieses sind die Eigenschaften eines Oels, das sich mehr den fetten als den flüchtigen Oelen nähert.

H. Pelletan, welcher Gelegenheit gehabt hat, das aus dem Kartoffelbranntwein erhaltene Oel zu prüfen, legte ihm sehr abweichende Eigenschaften bei. Dieses Oel bot ihm alle Kennzeichen eines wirklichen ätherischen Oels dar, welches durch seine Reactionen in vielem dem Alkohol selbst sich zu nähern schien.

Dieser letzte Umstand machte in mir den Wunsch zu der Gelegenheit rege, dieses Oel selbst studiren zu können; denn mehr als jeder andere, suchte ich mich durch ein gewissenhaftes Studium der Thatsachen über den Alkohol und Aether aufzuklären. Ich habe nun mit Eifer eine Probe von diesem Oele aus der Fabrik des H. Dubrunfaut und von ihm selbst besorgt, untersucht.

So wie ich es erhielt, war es stark röthlichgelb gefärbt und von dem unangenehmsten Geruche. Wenn man eine damit angeschwängerte Luft zu lange einathmete, so empfand man Ekel und eine peinliche Schwere des Kopfes.

Unter den Körpern, deren Wirkung ich auf dasselbe studirt habe, ist das kohlensaure Kali dasjenige, welches seinen Geruch am meisten verändert. Mit der Potasche des

Handels destillirt, nahm es einen Geruch nach Obst, ähnlich dem des Salpeteräthers oder des Reinettenapfels an.

Im rohen Zustande, obschon dem Anschein nach im Wasser unlöslich, enthält dieses Oel eine sehr große Menge Alkohol. Um es davon zu befreien, muſs man die verschiedene Flüchtigkeit dieser beiden Körper benutzen. Indem man das rohe Oel auf diese Weise einer vorsichtigen Destillation unterwirft, erhält man einen, bei 130 oder 132° kochenden, Rückstand, den man für sich sammelt. Wenn man die Vorsicht gehabt hat, die ersten Produkte zurückzugieſsen und die mittleren Produkte für sich zu sammeln, so wird man, indem man diese letzteren wiederholt mit derselben Vorsicht destillirt, eine neue Quantität bei 130 bis 132° kochenden Oels erhalten.

Das so erhaltene, selbst nun einer vorsichtigen Destillation unterworfene Oel, liefert zuletzt ein bei 131°,5 gleichförmig kochendes Produkt, welches durchsichtig, ungefärbt und von einem eigenthümlich ekelhaften Geruche ist. Es ist aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff so zusammengesetzt, daſs man einige Beziehung zwischen ihm, dem Alkohol und den Aetherarten annehmen könnte. Allein es ist wahrscheinlicher und einfacher dasselbe als einen dem Kampher oder den ätherischen Oelen analogen Körper anzusehen.

0,268 Theile desselben gaben 0,330 Wasser und 0,672 Kohlensäure. 0,372 desselben gaben 0,457 Wasser und 0,923 Kohlensäure.

woraus man erhält:

	I.	II.
Kohlenstoff	69,3	68,6
Wasserstoff	13,6	13,6
Sauerstoff	17,1	17,8
	100,0	100,0

Da dieses Oel vollkommen gleichförmig kocht, so hat man die Dichtigkeit seines Dampfes, welche sich in verschie-

denen Versuchen als constant zeigte, bestimmt. Einer dieser Versuche hat folgende Resultate gegeben:

Temperatur des Dampfes	177° CC
Barometerstand	0,764
Temperatur der Luft	14°, C
Ueberschufs des Gewichts des mit dem Dampfe gefüllten Ballons gegen den mit Luft gefüllten	0,432 Gr.
Capacität des Ballons	349, C. C.
Dichtigkeit ees Dampfes	3,147

Diese verschiedenen Resultate führen zu der Formel

$$C_{10}\, H_{12}\, O$$

und in der That gaben

C_{10}	382,6	68,6
H_{12}	75,0	13,4
O	100,0	18,0
	557,6	100,0

Für die Dichtigkeit des Dampfes würde man erhalten

C_{10}	4,2160
H_{12}	0,8256
O	1,1026
	6,1442

$$\frac{6,1442}{2} = 3,0721$$

Demnach schliefst jedes Volumen Dampf ein $C_5\, H_6\, O^1/_2$, was berechtigt dieses Oel zu den Kampherarten zu zählen. Das, welches H. Pelletan geprüft hat, enthielt noch Alkohol.

Untersuchungen über das wirkende Princip der Sassaparille;

von Herrn

Poggiale,

pharmacien Aide-Major à l'Hospitale militaire d'instruction du Val-de-Grâce.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie. October 1834.)

Herr **Pallota** hat zuerst (1824) einen Stoff der Sassaparille unter dem Namen *Pariglin* nachgewiesen. Ohngefähr zu derselben Zeit glaubte ein anderer italienischer Arzt, H. **Folchi**, auch einen neuen Grundstoff in dieser Wurzel entdeckt zu haben, dem er den Namen *Smilacin* gab. Nur wenig wurden diese Arbeiten in Frankreich beachtet, bis H. **Thubeuf** (1831) aufs Neue die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand lenkte, indem derselbe zu dieser Zeit anzeigte, eine neue Substanz in der Sassaparille aufgefunden zu haben, die er in dem gegenwärtigen Jahre mit dem Namen *Salseparine* belegte. Endlich veröffentlichte auch ein deutscher Chemiker, H. **Batka**, gegen das Ende des vorigen Jahres die Entdeckung einer Säure in der Sassaparille, die er *Parillinsäure* (Acide parillinique) nannte.

Der Verfasser legte sich, nach diesen historischen Nachweisungen die Frage vor, ob diese vier Stoffe wirklich vier neue Körper, oder ob sie vielmehr nur ein und dieselbe, nur durch verschiedene Operationen erhaltene, Substanz seyen?

Zu diesem Ende verschaffte er sich zunächst eine ausreichende Menge Pariglins, Smilacins, Salseparins und Parillinsäure. Das Pariglin stellte er dar, indem er nach der Angabe des H. Pallota in einen wässerigen Aufguss der Sassaparille Kalkmilch gofs, den getrockneten Niederschlag mit Weingeist behandelte und den letzten abdestillirte. Er erhielt eine ziemlich bedeutende Menge eines sehr schönen Pariglins.

Nicht mit derselben Leichtigkeit konnte der Verfasser das Smilacin des H. Folchi erhalten; nach ihm täuschte sich dieser Chemiker ohne Zweifel, indem er angab, dafs man eine wahrnehmbare Menge dieser Substanz erhalte, wenn man eine Unze von den innern Theilen der Sassaparille mit Wasser macerire, die erhaltene Infusion mit thierischer Kohle behandle und darauf dieselbe abdampfe; denn obschon H. Poggiale mit 10 ℔ der, von der Rinde sehr sorgfältig befreiten, innern Substanz der Sassaparille arbeitete, so erhielt er doch nur sehr wenig Smilacin. Nur schwierig gelang dem Verfasser das Entfärben dieses Smilacins durch die Kohle; behandelte er sie aber mit Alkohol und Kohle zugleich, so zeigte sie alle Eigenschaften des Pariglins. Der Verfasser bemerkt, dafs das Wasser ein schlechtes Lösungsmittel des Pariglins sey, und dafs somit nach dieser Methode nur eine Substanz und geringe Ausbeute zu erhalten sey; wendet man nach ihm hingegen das Verfahren wie bei Pariglin an, so erhält man von dem innern Theile der Sassaparille eine Substanz, die jener ganz ähnlich ist. Selbst als Pulver und mit Alkohol von 35° erschöpft, liefert diese innere Substanz denselben Körper.

Diese Untersuchungen veranlafsten den Verfasser zu prüfen, ob das wirkende Princip der Sassaparille in der Rinde oder in den innern Theilen derselben enthalten sey, wodurch er zu dem Resultate geführt wurde, dafs in beiden Theilen Pariglin sich vorfinde, wenn gleich in der Rinde mehr als in dem Marke.

Obgleich dem Verf. das Verfahren des H. Thubeuf zur Darstellung des Salseparins nicht bekannt war, so glaubte er doch, dafs es darin bestehe, sich einen geistigen Auszug aus der Wurzel anzufertigen, denselben mit der thierischen Kohle zu behandeln und aus dem Filtrate das Salseparin krystallisiren zu lassen. Wenigstens befolgte er diese Methode und die Substanz, die er erhielt, zeigte sich in nichts vom Pariglin verschieden, wie er dies später noch näher begrün-

den wird. Er hält dieses Verfahren überhaupt für das beste von allen, indem es wenig Zeit erfordere, weniger kostspielig sey als jedes andere, und ein reichliches und schönes Produkt liefere.

Auch die angebliche Parillinsäure des H. Batka, dessen Vorschrift dazu verfolgend, suchte der Verfasser sich zu verschaffen. Er hält sie für sehr weitläufig, da sie im Ganzen einfach darin bestehe, Salzsäure in ein Sassaparill-Decoct zu gieſsen. Später wird er den Irrthum des H. Batka nachweisen.

Noch beobachtete der Verfasser, daſs das Salseparin oder Pariglin durch verschiedene Verfahrungsarten erhalten werden könne. So erhielt er es vermittelst Kali, Magnesia, Schwefelsäure etc. Behandelte er die Sassaparille mit gebrannter Magnesia, indem er einen Auszug davon eine halbe Stunde lang damit kochte und den getrockneten Niederschlag mit Alkohol auszog: so erhielt er viel Pariglin. Dasselbe war körnig, im Ansehen der Kartoffelstärke ähnlich, und zeigte nicht die physikalischen Eigenschaften des Salseparins. Doch verhielt es sich wesentlich nicht davon verschieden, denn wenn der Verfasser es in Alkohol löste und die Lösung abdampfte, so erhielt er es in dem Salseparin ganz ähnlichen Krystallen. Er erwähnt diese Thatsache, um einen Begriff zu geben von dem Einflusse der Darstellungsmethode auf die physikalischen Eigenschaften dieses Stoffes, auch habe sich H. Thubeuf von diesem Umstand irre führen lassen, so daſs er ohne denselben gewiſs keinen neuen Stoff in der Sassaparille würde gesehen haben; dasselbe gelte denn auch von den Beobachtungen des H. Folchi und Batka.

Der Verfasser geht nun dahin über, die vier in Rede stehenden Stoffe gegeneinander zu vergleichen; er fand, daſs diese Versuche ihn zuverlässig zu schlieſsen erlauben, daſs sie nur einen einzigen Grundstoff ausmachen. Nach ihm sind sie nämlich weiſs von Farbe, ohne Geruch

und Geschmack, wenn sie wasserfrei sind; in Wasser oder Alkohol gelöst, erregen sie einen bittern, sehr unangenehmen, widrigen Geschmack; sie sind wenig schwerer als Wasser, im kalten Wasser sind sie unauflöslich, im warmen aber etwas löslich, im kochenden Alkohol sehr leicht, im kalten weniger leicht löslich. Der kochende Aether löst sie gleichfalls; ebenso sind sie in ätherischen Oelen vollkommen löslich, weniger sind sie es in den fetten. Das Curcuma-Papier wird sehr schwach von ihnen gebräunt (?D. R.); die Lackmus-Tinctur vermögen sie nicht zu verändern, der Veilchensaft wird hingegen gegrünt. Bei abgehaltener Luft der Wirkung der Wärme ausgesetzt, färben sie sich anfänglich gelb, welche Farbe nach und nach dunkler wird, bis sie endlich zum Schmelzen kommen und mit der völligen Zersetzung nach Art der vegetabilischen Stoffe endigen. Die Kohle, welche sie als Rückstand dabei liefern, ist aufserordentlich leicht und durch ihren metallischen Glanz besonders merkwürdig. Ihre wässerige und geistige Auflösung schäumt stark beim Schütteln.

Mit Schwefel gemischt und erwärmt gehen sie eine Schmelzung mit demselben ein, zersetzen sich jedoch dabei, indem sich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entbinden und sich auch etwas Schwefelsäure erzeugt. Chlor lieferte keine besonders bemerkenswerthe Einwirkungen auf dieselbe. Kali und Natron lösten sie in der Wärme auf, und eben so das Ammoniak, wefshalb beim Fällen derselben mit diesen Alkalien ein Ueberschufs vermieden werden mufs.

Wird die alkoholische Lösung dieser Substanzen mit Sorgfalt abgedampft, so erscheinen sie in mit einander verbundenen Nadeln krystallisirt, zumal wenn man diese Operation unter Mitwirkung der Kohle wiederholt. Eilt man damit, so erhält man sie nur pulverförmig.

Die von H. Batka erhaltene Substanz, fährt der Verfasser fort, ist keine Säure. Sie röthet freilich die Lackmustinctur, allein diese Eigenschaft hängt von der Gegen-

wart einer geringen Menge Salzsäure ab. Wäscht man daher dieselbe sieben bis acht mal mit Wasser aus, so hört sie auf diese Reaction zu zeigen. In Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, erhält man einen dem Salseparin ganz gleichen Körper, den man auch krystallisiren lassen kann.

Man hat also, schliefst hiernach der Verfasser, unnützer Weise einer und derselben Substanz vier Namen gegeben; das Smilacin, Salseparin und die Parillinsäure sind nur das Pariglin des H. Pallota, ihm also nur gebührt die Ehre diesen Stoff entdeckt zu haben und die H. Folchi, Batka und Thubeuf haben nur neue Bereitungsarten davon gelehrt; die des letztern ist ohne Widerrede die beste.

Dem Verfasser scheint der Namen *Salseparin* den Vorzug zu verdienen, wefshalb er ihn beibehalten hat.

Um jeden Zweifel über diesen Ausspruch des Verfassers zu heben, läfst derselbe die mit dem Apparate des H. Liebig angestellten Analysen folgen.

Bei 120° getrocknet gaben

	Salseparin.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,227	0,513	0,180
II.	0,314	0,705	0,243
III.	0,620	1,405	0,463

Dies gibt in 100 Theilen

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,53	62,39	62,70
Wasserstoff	8,80	8;59	8,28
Sauerstoff	28,67	26,02	29,02

Auf gleiche Weise gaben

	Pariglin.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,209	0,470	0,168
II.	0,300	0,683	0,237
III.	0,448	1,023	0,340

Und somit für 100 Theile

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,22	62,99	62,07
Wasserstoff	8,96	8,76	8,40
Sauerstoff	28,82	28,25	29,53

Eben so gaben

	Parillinsäure.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,713	1,623	0,571
II.	0,804	1,807	0,649
III.	0,216	0,490	0,172

oder für 100 Theile derselben

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,98	62,38	62,76
Wasserstoff	8,88	8,96	8,63
Sauerstoff	28,14	28,66	28,61

und endlich auch

	Smilacin.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,310	0,704	0,255
II.	0,152	0,343	0,119
III.	0,158	0,353	0,125

was für 100 Theile desselben gibt

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,83	62,43	62,08
Wasserstoff	8,41	8,68	8,78
Sauerstoff	28,76	28,89	29,14

Durch das Experiment erhält man als stöchiometrische Formel somit

$$C_8\, H_{15}\, O_3$$

Da das Salseparin keine feste Verbindung eingeht, so war es dem Verfasser unmöglich mit Zuverlässigkeit das Atomgewicht desselhen festzustellen; nach der gegebenen Formel wäre jedoch dasselbe = 1005,101. Dieses erhält dadurch einigen Halt, daſs das Salseparin in gewässertem Zustande (als Hydrat) 8,56 p. c. Wasser bei dem Trocknen

verliert und was 1 Atom Wasser für jene Zusammensetzung entspricht. Hiernach ist also seine Formel

$$C_8 H_{14} O_8 + (H_2O)$$

Noch führt der Verfasser mit Ausführlichkeit die Wirkung der Säuren auf das Salseparin an, woraus er anfänglich sich berechtigt hält zu schliefsen, dafs demselben Eigenschaften der Basen zustehen, obgleich es das einzige Beispiel für eine stickstofffreie Substanz wäre. Die Fortsetzung seiner Versuche, besonders in Verbindung mit H. Soubeiran, überzeugten ihn jedoch vom Gegentheil.

Der Verfasser schliefst diese Abhandlung mit folgenden Worten:

Wenn ich bewiesen habe, dafs die vier, den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachenden Stoffe, nur ein und derselbe Körper sind, wenn ich die Natur des Salseparins durch die Analyse und durch die Prüfung seiner Eigenschaften bestimmt habe, so dürfte meine Arbeit wohl einiges Interesse bieten. In der That, anstatt das Gebiet der Chemie zu erweitern, macht man aus dieser schönen Wissenschaft ein wahrhaftes Chaos, indem man Körper als neu aufführt, welche nie existirt haben und welche somit ihr Fortschreiten aufhalten müssen. Ich glaube aufserdem, dafs es oft mehr Schwierigkeit hat und gröfsern Nutzen gewährt, einen Körper gut zu studiren und zu classificiren, als ihn zu entdecken. Oft läfst der Zufall einen Körper auffinden, den man nicht suchte, aber nie wird der Zufall allein ihn kennen lehren. Schon seit lange ist der Aether bekannt; dennoch sind jetzt noch seine Natur und die Phänomene, welche seine Entstehung begleiten, ein Gegenstand der Erörterungen.

Ueber eine neue aus den Gewürznelken erhaltene krystallinische Substanz;

von

H. Bonastre. *)

Die neuen Versuche des H. Dumas über die Zusammensetzung der Körper organischen Ursprungs und vorzüglich über die wesentlichen leichten wie schweren Oele, sind den Chemikern ausreichend bekannt, so dafs es überflüssig erscheinen kann, hier die Hauptumstände darüber zu wiederholen.

Der Zweck dieser Notiz ist die Aufmerksamkeit der Leser auf eine neue, aus den Gewürznelken erhaltene krystallinische Substanz zu lenken.

Dieser feste Körper bildet sich nach einiger Zeit in dem stark von den Gewürznelken beladenen trüben destillirten Wasser.

Er krystallisirt in dünnen, weifsen, perlmutter-glänzenden, durchsichtigen Blättchen, welche eine Ausdehnung von mehreren Linien haben; er färbt sich durch die Zeit schwach gelb.

Alkohol und Aether lösen denselben in allen Verhältnissen. Er besitzt wenig Geschmack und sein Geruch ist bedeutend weniger lebhaft als der der Gewürznelken. In der Kälte mit Salpetersäure in Berührung gebracht, nimmt er unmittelbar eine lebhafte blutrothe Farbe an, eine Eigenschaft, die ihm mit dem flüssigen Nelkenöl gemein ist. Er kömmt bei (?) Grad zum Schmelzen.

H. Dumas hat eine Gramme davon der Elementaranalyse unterworfen und bestätigt, dafs dieser Körper nur um ein Atom Wasser weniger von dem flüssigen Nelkenöle verschieden ist; auch die Färbung durch die Salpetersäure erfährt er eben so augenblicklich, wie das flüssige Nelkenöl.

*) Journal de Pharmacie. October 1834.

Vom Caryophyllin ist er physikalisch durch seine Krystallform und chemisch durch seine Auflöslichkeit, seinen Geschmack u. s. w. verschieden, und man weiſs, daſs wenn das Caryophyllin rein ist, es auf keine Weise durch die Salpetersäure gefärbt wird.

Die Elementaranalyse dieser drei Stoffe beweist hinreichend, daſs sie gänzlich von einander verschieden sind; H. Dumas betrachtet sie als Körper, die einem einzigen, nur durch den Beitritt des Wassers modificirten Radicale angehören. Ich schlage vor diesen neuen, von den Gewürznelken abstammenden Körper *Eugenin*, von *Eugenia caryophyllata*, zu benennen, um ihn von dem Caryophyllin zu unterscheiden, welches mit ihm nur den Ursprung gemein hat, wovon die physikalischen und chemischen Eigenschaften aber gänzlich verschieden sind.

Es ist wahrscheinlich, daſs man dahin gelangen wird, in den im Groſsen ausgeführten Destillationen und unter gewissen Bedingungen, diese Arten von krystallinischen Substanzen zu sondern. So wird sich, während eines mehr oder weniger langen Zeitraums, der krystallinische Körper des Nelkenöls *(Eugenin)* durch den alleinigen Einfluſs des Wassers bilden. Aus dem Versuche des H. Dumas geht weiter hervor, daſs unter gewissen Umständen das Wasser allein ganz oder theilweise einige ätherische Oele aus dem flüssigen in den festen Zustand überzuführen vermag. Wenn dem so ist und wenn diese Eigenschaft sich verallgemeinert, so daſs man sie auf alle ätherischen Oele ohne Unterschied anwenden könnte, so würde sie der Wissenschaft gestatten, sich an Erzeugnissen von groſsem Interesse dergestalt zu bereichern, daſs das Gesetz der Zusammensetzung, der Verwandtschaft und der Anhäufung, in Folge dessen man sie erhalten wird, ausgezeichnet einfach sich darstellen lieſse. Auf diese Art würde ein absorbirtes, zersetztes oder verschwundenes Atom Wasser bei einem ätherischen Oele allein

genügen, um das verschiedene oder besondere Ansehen, unter welchem ein ätherisches Oel erscheint, zu erklären. *)

Chemische Analyse einer verknöcherten Krystalllinse aus dem Auge eines Bären;

vom

Geh. Hofr. und Commandeur *Wurzer* in Marburg.

Diese massiv-knöcherne Linse war aus dem Auge eines mehrere Jahre hindurch blind gewesenen, in Marburg getödeten, braunen russischen Bären. Beide Augen waren vorsätzlich blind gemacht worden; das eine war so zerstört, daſs sich die innern Parthieen sehr wenig mehr unterscheiden lieſsen; das andere schien aber, auſser der trüben Hornhaut und geringen Verkleinerung, sonst weiter im Innern keine Veränderung erlitten zu haben, als in der Krystalllinse, welche bei übrigens richtiger Lage und Gröſse ganz verknöchert war, und von welcher sich die Kapsel abziehen lieſs. Alle Häute liesen sich um den, im Leben gewiſs noch normal gewesenen, Glaskörper deutlich unterscheiden; der Sehnerve zeigte sich nach dem Durchschnitte in ziemlich normaler Dicke und Festigkeit; nur war die Gefäſshaut nebst der Regenbogenhaut arm an Pigment.

Ich verdanke diese Linse der Güte meines Freundes H. Hofr. Bünger.

Chemische Analyse.

Die Linse wurde verkleinert und mit absolutem Alkohol in der Wärme ausgezogen.

Nach dem Filtriren und Verdampfen hinterlieſs dieser etwas Fettartiges, was steif und talgartig war. Mit Wasser befeuchtet, wurde das letzte trübe und weiſs, so daſs man es für eine seifenartige Verbindung nehmen konnte; was indessen bei fernerer Untersuchung nicht der Fall war.

Hierauf wurde das Pulver mit Wasser in gelinder

*) Vgl. hierüber auch die Abhandlung von Blanchet und Sell in Bd. VI. S. 259 u. Bd. VII. S. 154 dieser Annalen. D. R.

Wärme digerirt. Nach dem Filtriren und Verdampfen hinterliefs dieses ein geringes, etwas feuchtwerdendes salzartiges Residuum nebst etwas Häutigem, welches sich im Wasser nicht wieder löste.

Die wässerige Solution bewirkte weder auf *Rhabarber-* noch *geröthetes Lakmuspapier* eine Veränderung; es war also weder eine freie Säure, noch ein freies Laugensalz in derselben.

Quecksilbersublimat bewirkte darin keine Trübung.

Gallustinctur, *Bleiextract und Bleizucker* wurden kaum getrübt.

Salpetersaures Silber trübte sie etwas merklicher, und die entstandene Trübung verschwand nicht durch Salpetersäure.

Aetzkali entwickelte kein Ammoniak.

Hierauf wurde das Pulver mit diluirter *Salzsäure* behandelt, worin es sich — unter Brausen — theilweise auflöste; dann nach dem Filtriren die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt. Der präcipitirte *phosphorsaure Kalk* war in Verbindung mit thierischer Materie niedergefallen; daher wurde er jetzt beim Glühen anfangs schwarz, und behielt zuletzt ein graues Ansehen. Auch befand sich bei dem phosphorsauren Kalk eine geringe Menge Eisenoxyd.

Die salzsaure Flüssigkeit, aus welcher ich den phosphorsauren Kalk durch Ammoniak gefällt hatte, präcipitirte ich jetzt mit *oxalsaurem Ammoniak* (und verwandelte dann den *oxalsauren* Kalk in *kohlensauren* Kalk), sodann wurde *basisch-phosphorsaures Ammoniak* zugefügt, worauf ein deutlicher krystallinischer Niederschlag — jedoch erst nach drei Stunden — von *phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak* entstand.

Die des Kalks und der Bittererde entledigte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verjagung und Zersetzung der salzsauren und oxalsauren Salze geglüht, der kohlehaltige Rest sowohl zur Zerstörung des Kohligen, als auch zur etwaigen Auffindung von *Mangan* mit Salpeter glühend geschmolzen, wovon sich auch geringe Spuren durch die bekannte Färbung wahrnehmen liefsen.

Das, was die Salzsäure nicht aufgelöst hatte, wurde mit Aetzkalilauge übergossen, und löste sich, unter Mitwirkung der Wärme, vollkommen auf. Es war *Mucus.*

Die verknöcherte Linse bestand aus:

Talgartigem Fette	1,1
Thier-Materie nebst etwas salzsaurem Natron, durch Wasser ausgezogen . .	3,2
Dgl., die von der Säure aufgelöst wurde und nachher mit dem phosphorsauren Kalk niederfiel	2,1
Phosphorsaurem Kalk	68,9
Kohlensaurem Kalk	12,6
Kohlensaurer Bittererde	3,6
Eisen und Mangan	0,4
Mucus	7,5
	99,4

Diese Concretion weicht demnach, hinsichtlich ihrer Bestandtheile, nicht unbedeutend von jener ab, die Herr Lassaigne analysirt hat, und die auf der Krystalllinse eines Pferdes gefunden worden war. (Journal de Chimie médicale T. IX. p. 583. und Annalen der Pharm. Bd. X. H. 2. S. 228.)

Analyse eines ausgehusteten Lungensteins;

von

L. Gmelin.

Er war gelblichweifs, hart, elfenbeinartig, theils kuglich, theils zackig geformt und wog 0,057 Grammen.

Beim Glühen schwärzte er sich, einen starken thierisch-brenzlichen Geruch ausstofsend, und brannte sich bald weifs.

Der Rückstand löste sich unter schwachem Brausen in Salzsäure auf. Aus dieser Lösung fällte Ammoniak phosphorsauren Kalk, hierauf kleesaures Ammoniak kleesauren Kalk, und endlich Kali eine Spur Bittererde.

Nach diesen Versuchen enthielt der Stein:

Thierische Materie	21,1
Phosphorsauren Kalk	68,4
Kohlensauren Kalk mit einer Spur Bittererde	10,5
	100,0.

Ueber die Anwendung des reinen Gerbstoffs für die Alkaloïmetrie;

von

O. Henry.

(Im Auszug aus dem Journal de Pharmac. No. VIII. Aout 1834.)

Unter *Alkaloïmetrie* will der Verfasser einen Inbegriff eigener Mittel verstehen, womit sich genau die Quantität des in gewissen Pflanzen enthaltenen Alkaloïds bestimmen lasse.

In der Qualität eines Experten genirte ihn nämlich oft schon das langdauernde, umständliche und unsichere Verfahren, welches man bis daher in der Bestimmung des Chiningehalts der Chinasorten angewandt hatte, so daſs er auf die Idee gerieth, dabei die Alkaloïmetrie nachzuahmen, nämlich das Chinin und Cinchonin in den Chinasorten mittelst einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalte, und wovon die verbrauchte Menge durch die Theilung einer Proberöhre angegeben werden könnte, zu bestimmen. Er glaubte anfänglich diese Idee durch die Eigenschaft der Iodsäure, mit fast allen in Weingeist gelösten Alkaloïden unauflösliche Niederschläge

zu bilden, realisiren zu können; der Umstand aber, dafs bei der Anwendung eines Weingeistes von 32° die Iodsäure selbst gefällt und bei der mit einem Weingeist unter 22° gemachten Auflösung hingegen ein Theil des sauren iodsauren Alkaloïds gelöst bliebe, mufste ihn veranlassen, auf dieses Mittel bis zu einem zuverlässigern Auswege zu verzichten.

Die interessante Abhandlung des Herrn Pelouze über den Gerbstoff, worin die schon früher und vorzüglich von den Herren Dublanc, Berzelius u. a. erkannte Eigenschaft jenes Stoffes, mit den vegetabilischen Basen einen in Wasser fast unauflöslichen Niederschlag zu erzeugen, ausführlicher bezeichnet war, bestimmte den Verf., jene Idee wieder aufzufassen, zumal da eigene Versuche ihn gelehrt hatten, dafs der Gerbstoff die in geringer Menge in einer Auflösung enthaltene Pflanzenbase *) mit Leichtigkeit auszuscheiden vermöge, indem die gebildeten Gerbstoffverbindungen im Hydratzustande sehr voluminös und weifs sind, und sich schnell von der Flüssigkeit in der Gestalt eines käseartig geronnenen Niederschlags absondern.

Zu diesem Ende bereitete er sich mit Sorgfalt eine gewisse Menge reinen Gerbstoffs, nach folgender von Pelouze angegebenen Methode.

Das eine Ende eines gläsernen Vorstofses verschliefst man locker mit einem baumwollenen Dochte und pafst auf das obere einen guten Kork auf, indem man zuvor 8 bis 10 Unzen zerstofsene Galläpfel locker eingeschichtet, so dafs davon nur ohngefähr die Hälfte des Vorstofses angefüllt erscheint, und den übrigen Theil dann mit etwas Wasser enthaltenden Aether

*) Eine $1/1000$ schwefelsauren Chinins gelöst haltende Auflösung zeigt sich nach dem Verf. noch ausgezeichnet empfindlich, wenn man sie in eine wässerige Lösung des reinen Gerbstoffs giefst.

angefüllt hat. Das Auflösungsmittel filtrirt nach und nach durch das Pulver hindurch, und gelangt darauf in einem untergesetzten Gefäfs an. Man kann die gewonnene Flüssigkeit einige Male über das Galläpfelpulver zurückgeben; sie besitzt eine grünliche Farbe, und durch Ruhe scheidet sich daraus eine braune, syrupartige Lage ab, welche, durch vorsichtiges Abgiefsen in einem Trichter gesammelt, mit Aether gewaschen und aufs Neue abgegossen, reinen Gerbstoff aufgelöst enthält. Es reicht hin, diese ätherische Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe oder im Wasserbade bis zur völligen Trockne abzudampfen; in dem ersten Falle erhält man ein, aus gelblichweifsen voluminösen Schüppchen zusammengesetztes Product, welches sehr leicht ist und sich leicht in Pulver verwandeln läfst; im zweiten Falle erscheint das Product in der Form einer grünlichen, in der Wärme weichen und in der Kälte trocknen und spröden harzähnlichen Masse, die sich sehr leicht in ein weifses Pulver verwandeln läfst. *) Dieses ist der reine Gerbstoff im trocknen Zustande, wovon der Verf. eine bestimmte Menge, geschützt gegen den Zutritt der äufsern Luft, in einem mit kaltem Wasser ganz angefüllten Gefäfse auflöste. Die Auflösung ging anfänglich langsam vor sich, indem sich die Substanz zusammenballte; bald aber begann die Flüssigkeit klebriger zu werden, indem sich eine braune Lage bildete, welche den Boden des Gefäfses einnahm und sich leicht durch Bewegung mit der übrigen Flüssigkeit mischen liefs; die Auflösung war hierauf vollständig, und nach der Filtration zeigte sie eine schwach grünbraune Farbe.

Um zu ermitteln, wieviel dieselbe an reinem Gerbstoff enthielt, nahm der Verf. davon gleiche Gewichte, nämlich 16 Grammen, und gofs in dieselbe mit vieler Vorsicht:

*) Auch ohne Anwendung der Luftpumpe erhält man den Gerbstoff auf diese Art fast farblos, in lockern Blättchen; s. Bd. X. S. 174 dieser Annalen. D. R.

1) in Wasser gelösten Brechweinstein *) und

2) neutrales essigsaures Bleioxyd; die gebildeten Niederschläge wurden gewaschen, gesammelt und bei 120° getrocknet. Der Verf. erhielt:

			Gr.	Gr.	Gr.
1) Gerbstoff-Antimonoxyd	$Sb_2O_3\overline{T}_3$	=	0,69	0,68	0,685
2) Gerbstoff-Bleioxyd	$\dot{P}l\overline{T}$	=	0,82	0,84	

Dieses gab demselben an reinem Gerbstoff mit dem Antimonsalze 0,5576 Grammen und mit dem des Blei's 0,5398 Grammen. Denn nach ihm enthält:

1 At. Gerbstoff-Antimonoxyd	Antimonoxyd	1912,90	oder	19,18
	Gerbstoff	8064,59		80,82
1 At. Gerbstoff-Bleioxyd	Bleioxyd	1394,498	oder	34,16
	Gerbstoff	2688,198		65,84

Obige gerbstoffhaltige Flüssigkeit in die Proberöhre des Décroizille'schen Alkalimeters gebracht bildet für 15 Grammen 33,07 Maaſstheile, woraus erhellt, daſs jeder Maaſstheil an reinem Gerbstoff repräsentirt 0,0168 Grammen durch das Antimonsalz und für 100 Grm. oder 220 Maaſstheile 3,71 Grm. an reinem Gerbstoff. (Diese Auflösung ist es, welche der Verf. *alkaloïmetrische Flüssigkeit* nennen will.) Der Verf. löste nun 1 Grm. sehr reinen Chinins auf der einen Seite, und 1 Grm. desgleichen krystallisirten Cinchonins auf der andern, getrocknet bei 120°, in einer gewissen Menge destillirten, mit 3 bis 4 Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Wassers auf **). Diesen sehr hellen und völlig reinen Auflösungen wurde mit der gröſsten Aufmerksamkeit die alkaloïmetrische

*) Das Gerbstoff-Antimonoxyd ist in Wasser sehr unauflöslich; durch einen Ueberschufs von Brechweinstein gefällt, nahm die Flüssigkeit, mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, nur eine, wenig intensive, grüne Farbe an.

**) Eine ähnliche saure Flüssigkeit für sich untersucht, reagirte nicht auf den Gerbstoff.

Flüssigkeit zugefügt, die Anzahl der zur Fällung verwendeten Maafstheile anmerkend. Die Gerbstoffverbindungen, welche sich bildeten, waren weifs, voluminös, wie zusammengeballt, und fast unauflöslich in Wasser; als die Fällung davon beträchtlich genug war, um vermuthen zu können, dafs der Verf. sich dem Ende der Operation nahe, sättigte er die Säure der Flüssigkeit zum gröfsern Theil mit einigen Tropfen Ammoniaks und gofs hierauf neue Maafstheile bis zum Aufhören der Fällung ein. Indem er nun die Maafstheile zählte und die erhaltene Zahl mit 0,0168 Grammen vervielfachte, erhielt er den zur Fällung verwendeten Gerbstoff.

Für das Chinin hatte der Verf. eine Anzahl Maafstheile verbraucht, welche 2,5 Grammen reinen Gerbstoffs entsprachen, und für das Cinchonin 2,71 Grammen, woraus sich ergibt, dafs diese Zahlen ohngefähr für die gebildete Gerbstoffverbindung *) entspricht:

2 At. Gerbstoff und 1 At. Alkaloïd, oder

Chinin	1 At.	2145	oder für 100	Chinin	28,19
Gerbstoff	2 »	5376		Gerbstoff	71,10
Cinchonin	1 »	2005		Cinchonin	27,17
Gerbstoff	2 »	5376		Gerbstoff	72,83

Der Verf. glaubt diese Verbindungen als Doppelt-Gerbesäure-Salze ansehen zu können; sie verhalten sich sauer gegen Reagentien und gehen auch nach demselben Gesetze der

*) Es ist nöthig, dafs die Gerbstofflösung so frei als möglich von Gallussäure sey, wenn man nicht Gefahr laufen will mehr Maafstheile, als davon erforderlich sind, anzuwenden, denn die gallussauren Pflanzenbasen sind ziemlich löslich in Wasser. Man versichert sich von der Reinheit des Gerbstoffs entweder durch die Analyse mit Hülfe des Antimonsalzes, welches für 100 Grammen einer Auflösung bis auf $\frac{1}{10}$ an trocknem Gerbstoff-Antimonoxyd 12,36 Grm. gibt, oder durch das Verfahren des Hrn. Pelouze (Ann. de Chim. et de Phys. T. LIV. p. 342. Diese Annal. Bd. X. S. 150. D. R.) mit Hülfe einer frisch enthaarten Haut.

Verwandtschaft in die von Hrn. Pelouze angezeigten Verbindungen ein. Der Verf. will sich damit beschäftigen, ihre Prüfung detaillirter zu verfolgen, wie auch die der neutralen gerbesauren Pflanzenbasen; für den Augenblick aber beschränkt er sich darauf, die Anwendung zu geben, zu welcher er gelangt ist, und die er nun als die neu *alkaloïmetrische Methode* betrachtet. Wir lassen dieselbe hier wörtlich folgen:

Alkaloïmetrisches Verfahren, allgemein anwendbar für die China (Chininometrie).

Probeflüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist darzustellen, indem man in 190 Grm. kaltem destillirtem Wasser 10 Grm. reinster, in Pulver verwandelter Gerbesäure auflöst, und klar filtrirt. Hierbei darf durchaus kein Rückstand, selbst nicht einmal einige unwägbare Unreinigkeit bleiben. Diese Flüssigkeit enthält $\frac{1}{20}$ des reinen Gerbstoffs, sie ist entweder ungefärbt oder schwach bräunlichgrün gefärbt. Man mufs sie in einem vollgefüllten Fläschchen aufbewahren und nur geringe Zeit vor der Anwendung darstellen.

Jeder Grad der Proberöhre des Decroizill'schen Alkalimeters enthält davon 0,47 Grm. und somit 0,0235 Grm. reinen Gerbstoffs, welches 0,0095 Grm. Chinins entspricht.

Man wird demnach nur durch diese Zahl die der angewandten Grade zu vervielfachen haben, um alles dem Versuche angehörige Alkaloïd für sich zu erhalten. Bei dem Versuche mit einer Menge von 12 Chinarinde seyen nun für die totale Fällung 100 Maafstheile dieser alkaloïmetrischen Flüssigkeit erforderlich gewesen, so hat man die Zahl durch 0,0095 zu multipliciren, um die Quantität Chinins zu erhalten, welche in der untersuchten China enthalten war; man wird demnach erhalten

$$100 \times 0{,}0095 = 0{,}95 \text{ Grammen}$$

Chinins für 12 Gewichtstheile der Chinarinde.

Untersuchung der Chinarinde durch die Probeflüssigkeit.

Man nimmt ohngefähr 10 Pfund der Rinde von der zur Prüfung gegebenen grauen oder gelben Chinarinde, verwandelt sie in das feinste Pulver, ohne Rückstand, und mengt das erhaltene Pulver innig. Hierauf nimmt man 1 Pfund von diesem Pulver, behandelt es 3 Mal hintereinander mit kochendem Alkohol von 32°, welcher jedesmal mit 8 Grammen Schwefelsäure angesäuert worden war, preſst noch warm genau aus, und behandelt sofort den säuerlichen rothgefärbten Auszug mit einem hinreichenden Ueberschuſs von Bleioxydhydrat *) bis zum völligen Entfärben (welches vollständig stattfindet). Man filtrirt mit Sorgfalt, gieſst hierauf eine kleine Quantität oxalsaures Natron oder Ammoniak, um den Kalk oder das Bleioxyd, welche der Weingeist in Folge der Gegenwart gebildeter chinasaurer Verbindung oder an und für sich enthalten könnte, abzuscheiden; hierauf fällt und sättigt man die im Alkohol enthaltene Base mittelst Schwefelsäure, die man Tropfen für Tropfen eingieſst, alsdann dampft man (destillirt man den Weingeist) ab. Der schwach saure Rückstand wird in reinem Wasser aufgenommen, filtrirt, damit das Chlorophyll oder das grünliche Harz sich absondere, hierauf gewogen und 1/10 seines Gewichts davon mit obiger alkaloïmetrischer Flüssigkeit wie angegeben behandelt, indem man die Operation vorsichtig und genau leitet, gegen das Ende sorgfältig filtrirt,

---

*) Ich habe mich überzeugt, daſs das Bleioxydhydrat hierbei durchaus kein Chinin verändert; denn indem ich gleiche Mengen von dieser Base einmal mit Gerbstoff untersuchte und ein zweites Mal dieselben in angesäuertem Alkohol auflöste und mit Bleioxydhydrat versetzte u. s. w., und nach dem Abdestilliren des Alkohol das Chinin wieder in angesäuertes Wasser aufnahm, gab mir der Gerbstoff dieselben Resultate.

den gelösten Gerbstoff, bis dafs sich nichts mehr fällt, hinzufügt *), und hierauf untersucht, wieviel Alkalimeter-Grade die Operation erheischt hat.

Wenn man z. B., indem man so die von einem Zehntel der von einem Pfund Chinarinde abstammenden Flüssigkeit behandelt, 123 Maafstheile des Alkalimeters verbraucht hat, so werden dieselben 1,2 Grammen Chinins entsprechen, und folglich wird man für 1 Pfund der Rinde 12 Grammen gefunden haben **). Dieser Versuch läfst sich schnell ausführen und gewährt mit der angegebenen Vorsicht, dafs Jeder, der das Extrahiren der vegetabilischen Basen versteht, ein Resultat eben so sicher als genau erhalten wird.

Der Verf. glaubt, dafs diese Eigenschaft des Gerbstoffs auch noch andere Anwendungen für Untersuchungen zulassen wird, sey es z. B. zur Untersuchung des Gehalts des Opiums, der Krähenaugen, des Sabadillsaamens und der Stephanskörner an Alkaloïden, oder um durch die Analyse bekannte wie auch unbekannte Pflanzenbasen darzustellen. Derselbe verspricht diese Untersuchungen zu verfolgen, wie auch

---

*) Wie ich weiter oben gesagt habe, kann man gegen das Ende der Operation den gröfsern Theil der Säure durch einige Tropfen sättigen mittelst der äufsern Theile einer Röhre; die Sonderung der Gerbstoff-Pflanzenbase wird dadurch genauer und vollkommener.

**) Da jeder Grad der Probeflüssigkeit nur einer sehr kleinen Quantität Chinins entspricht, so wird man ohne grofsen Fehler 2 oder 3 Grad mehr annehmen können, denn man würde nur $0{,}0073 \times 3 = 0{,}0219$ Grammen Chinins und für das Pfund Chinarinde alsdann das 10fache mehr oder 0,219 Grammen Chinins haben.

Wenn es sich demohngeachtet ereignen sollte, dafs man zuviel Gerbstoff zugefügt hätte, so wird man durch eine bekannte Menge der Auflösung des organischen Salzes sehen können, was nöthig ist, um zur völligen Sättigung zu gelangen.

die verschiedenen Gerbstoffarten auf die organischen Basen zu prüfen, worüber wir also demnächst Interessantes zu erwarten haben.

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Ueber eine neue Sorte Ingber aus China und die Ingbersorten überhaupt;

von

Friedrich Bassermann in Mannheim.

Außer dem Bengal-Ingber, der bis jetzt gangbaren Radix Zinziberis alb., ist nur noch der westindische Ingber bekannt gewesen, der jedoch auf dem Continent höchst selten im Handel war. Ganz unbekannt bis daher war der *chinesische Ingber*, wovon ein Schiff aus Canton zuerst im vorigen Jahre eine Ladung von 5000 Kistchen nach Amsterdam brachte. Ich bin Eigner der ganzen Parthie, und freue mich, ein Natur-Product in den Handel einzuführen, dessen Eigenschaften es berechtigen, einen würdigen Rang neben seinen Schwester-Sorten einzunehmen.

Eine Beschreibung nach seinen physischen und einigermaßen auch chemischen Verhältnissen ist der Zweck dieser Zeilen. Eine Zusammenstellung der drei Sorten wird nicht unwillkommen seyn.

a) Der *westindische Ingber*, der fast ausschließlich von Jamaika über England zugeführt wird, ist meist in großen, fingerförmig gegliederten Wurzeln, außen und innen ganz blüthweiß, von faserigem, mehligem Bruche, von durch-

dringend scharfem Geruch und eben solchem Geschmack. *)
Er kommt in Ballen von ohngefähr 100 Pfund vor, wird in England allgemein als Tafel-Gewürz genossen, und ist 4 bis 5mal so theuer, als die übrigen Sorten.

b) Der *Bengal-Ingber,* dessen Herkunft schon durch den Namen bezeichnet wird, ist ebenfalls fingerförmig gegliedert, aber bedeutend kleiner, von schmutzig graubrauner Aufsenfarbe und eben solchem Bruch, weit schwächerem Geruch und Geschmack. Der Bruch ist jedoch compackter, als der des westindischen Ingbers, und ist überdem am Rande dunkel und nach Innen feine Ringe zeigend.

c) Der *chinesische Ingber* ist grofs und breit gegliedert, von dunkelbrauner Aufsenfarbe, und dunkel *glänzendharzigtem* Bruch; er bricht sich nicht leicht. Die Oberhaut ist überaus runzlig und zusammengeschrumpft; sein Geruch und Geschmack stärker, als bei dem Bengal, und dem des westindischen fast gleichkommend. Seine Verpackung ist ein leichtes Kistchen, innen mit feinem chinesischem Papier ausgekleidet, unter dem Deckel ein rothes Blatt Papier mit chinesischer Schrift, aufsen mit dunkelgrünem Papier umklebt mit schwarzen Verzierungen, einigen chinesischen Buchstaben und aufser dem Namen des Importschiffs auch mit der Aufschrift versehen:

---

*) Ich weifs nicht, ob Herr Fried. Jobst in Stuttgart der Meinung ist, (wie man nach seiner Aeufserung in der bei Gelegenheit der Naturforscher-Gesellschaft in Stuttgart erschienenen Broschüre vermuthen kann) dafs aller weifse Jamaika-Ingber gebleicht sey. Ich kann mich mit dieser Ansicht nicht befreunden. Dafs das Bleichen in England nicht geschehe, dafür bürgen die Gesetze der Londner Docks, und dafs es schon in den Colonien geschehe, ist nicht glaublich; auch spricht der völlig weifse Bruch für meine Ansicht. Dagegen halte ich diese Sorte für geschält.

NGO — NANG — GONG

Extra Gember (extra Ingber).

Das Kistchen enthält ohngefähr 2½ Pfund.

Das Pulver des westindischen ist weifs mit einem leichten gelbgrünen Schimmer und starken langen Fasern; das des bengalischen gelb schmutzig braun mit weit weniger Fasern; das des chinesischen noch dunkler mit einzelnen kurzen Fasern und einer Menge dunkelglänzender blätterartiger Theilchen.

Chemische Verhältnisse.

Beim Verbrennen zeigte der westindische Ingber eine sehr voluminöse Kohle, in welcher selbst noch die starken Fasern zu erkennen waren; die beiden anderen Sorten waren weniger voluminös. Ein charakteristischer Geruch war beim Verbrennen nicht bemerkbar. Die Asche enthielt kein Metall. (Nach Buchholz enthält die Asche Kupfer.)

Der wässerige *) *Auszug* (auf 1 Drachme Wurzel ½ Unze Wasser) hatte bei dem westindischen Ingber einen kaum gelblichen Schimmer, beim Bengal war er röthlichbraun und beim chinesischen blafsgelblich. Durch Ammoniak wurde der erstere stark getrübt, die beiden anderen Sorten kaum bemerkbar. Weingeist liefs ihn unverändert. Beim Abdampfen des wässerigen Auszugs zeigten sich beim westindischen Ingber gegen Ende weifse Flocken, in eine hellgelbe Masse eintrocknend, etwas scharf und salzig schmeckend. Iod färbte sie nicht blau. Der Rückstand bei dem Bengal- und chinesischen Ingber war braun, aber weniger salzig und scharf. Der des chinesischen war am unbedeutendsten an Menge.

Der weingeistige Auszug war beim westindischen Ingber citronengelb, beim Bengal dunkel hochbraun und beim chinesischen orange gefärbt.

Durch Ammoniak wurde der Auszug des westindischen

*) wahrscheinlich kalte? D. R.

Ingbers orange gefärbt und bei mehr Zusatz milchigt getrübt, eben so der des Bengal. Der des chinesischen aber ward wenig getrübt und veränderte seine Farbe kaum merklich. Salpetersäure verstärkte die Trübung, am bedeutendsten beim chinesischen. Wasser aber schlug den weingeistigen Auszug beim westindischen Ingber stark, beim Bengal schwach und beim chinesischen am stärksten nieder.

Der Rückstand nach dem Abdampfen war bei den drei Sorten ziemlich gleich an Menge und an Schärfe des Geschmacks.

Der Auszug durch Aether war beim westindischen Ingber hell citronengelb, beim Bengal noch heller, beim chinesischen aber stark dunkelgelb. Wasser bewirkte darin keine Veränderung. Ammoniak coagulirte die 3 Sorten gleich stark, und nach der Abdampfung war der Rückstand des westindischen sehr gering an Menge und gelblichgrün gefärbt; der des Bengal und chinesischen braun und gleich an Menge.

Bei der Destillation mit Wasser entwickelten sich bei den 3 Sorten sehr bald schwere weiſse Dämpfe, welche in der Vorlage senkrecht zu Boden fielen. Aetherisches Oel hatte der Bengal-Ingber am meisten, der westindische und chinesische Ingber etwas weniger; ein Unterschied im durchdringend aromatischen Geruch war nicht bemerkbar.

Wenn es ausgemacht wäre, welcher Bestandtheil des Ingbers der wirksame ist, so lieſse sich nach obiger Zusammenstellung einiger Reactionen einer der drei Sorten den Vorzug ertheilen. Wässerigen Extractivstoff, der schwerlich das Wirksame seyn wird, hat der Bengal am meisten. Wenn es, wie zu vermuthen ist, das scharfe Weichharz ist, so hat der chinesische am meisten, denn dafür spricht der starke Niederschlag des weingeistigen Extracts durch Wasser, so wie die starke Färbung des ätherischen Auszugs. Aetherisches

Oel würde dem Bengal den Preis zuerkennen, der am ärmsten an Harz ist. Wollte man im wässerigen Auszug ein Alkaloïd vermuthen, so würde die Fällung durch Ammoniak dem westindischen den Vorzug ertheilen.

Ich besitze als Kaufmann nicht Mufse genug, um eine chemische Untersuchung in's Einzelne durchzuführen, und mir genügt, wenn ich durch obige vergleichende Zusammenstellung Veranlassung und Andeutung zu weiteren Forschungen gegeben habe, die ich unseren gelehrten Pharmacognosten überlasse. Mögten auch die Aerzte nicht abgeneigt seyn, durch Versuche das eigentlich Wirksame im Ingber darzuthun. Jedenfalls bin ich nach den angegebenen Proben überzeugt, dafs der chinesische Ingber den anderen Sorten nicht nachsteht, und freue mich deshalb, der Waarenkunde diesen nützlichen Zuwachs darbringen zu können.

Wenn ich in den Handbüchern lese von weifsem und schwarzem Ingber (ohne Andeutung der Herkunft des einen noch des andern), so wäre der chinesische für den letzteren zu halten. Nur könnte ich mich dann mit der Angabe nicht befreunden, dafs er in Wasser gesotten und dadurch dunkel und hornartig geworden sey, denn das Ansehen des chinesischen Ingbers und die ihm zuweilen noch anhängende Erde widersprächen diesem ganz.

Der chinesische Ingber mufs also als eine *neue Sorte* eingereiht werden.

Ueber eine neue Art von antisyphilitischer Smilax (Smilax antisyphilitique);

von Herrn

J. J. Virey.

H. Virey berichtet über eine von der Douanen-Administration vorgelegten, von der Insel Bourbon eingebrachten Wurzel und rankigen Stengel, ohne zuverlässige Benennung.

Es bestehen diese Pflanzentheile in langen, dünnen, wurzelförmigen Stengeln von graulich-weifser Farbe, deren sehr lockere, nicht anhängende Oberhaut sich von selbst löset und absondert. Das Holz, oder der innere Theil, von der Dicke eines mittelmäfsigen Federkiels ist cylindrisch, erst gedrehet, dann in zahlreiche Fasern oder holzige Fäden sich theilend. Dabei finden sich andere, lange und gedrehte Stengel oder Stämmchen, von der Dicke eines Fingers; die Epidermis dieser ist äufserlich braun, innerlich röthlich oder orangegelb, am hellgelben Holze anhängend.

Alle diese Theile erregen geringen Geschmack und sind wahrscheinlich ohne Geruch — indem der Geruch, den sie besafsen, von dem Transport abzustammen schien. —

Im Vergleiche mit der Wurzel einer anderen Art Smilax (Smilax sarmenteuse) von den Philippinen und den Marillen, geschätzt unter dem Namen *Macabucaï* (oder *Macabujai, Macabucha* etc.), welche vom H. Marinearzt Busseuil überbracht war, fand sich, wenn nicht eine vollkommene, doch eine sehr genäherte Aehnlichkeit mit derselben. Die Macabucaï ist stets von einer dunklern Farbe, besitzt eine warzige Epidermis; ihre inneren Fäden sind

mehr oder weniger braun gefärbt und ihr Geschmack ist bitter. *)

Es ist die vorliegende Wurzel nicht dieselbe Art, doch zeigt sie die merkwürdigsten Uebereinstimmungen der Struktur und der organischen Zusammensetzung mit derselben.

Nachsuchungen in den botanischen Verzeichnissen, oder andern Anzeigen, welche über die Inseln de France und de Bourbon vorhanden sind, ergeben, dafs im Jahre 1822 der Gouverneur der Insel Maurice, H. Robert Townsend Farqubar unter andern Vegetabilien, die *Smilax bourbonica* der Insel Bourbon, übersendet habe. Diese Smilax, welche auch auf den Philippinen verbreitet zu seyn scheint, dient den Negern, wie den Europäern anstatt der Sassaparille gegen syphilitische Krankheiten. Ihr, nach Europa verbreiteter Ruf hat Sendungen davon in solcher Quantität veranlafst, um ihre Wirkungen in der Behandlung einer gewissen Anzahl von Kranken zu verfolgen. Ihr geringer Geschmack hat nichts Widriges.

Die, die ganze Pflanze angehende Beschreibung, ist zur Zeit noch sehr unvollkommen.

(Auszug aus dem Journal de Pharm. October 1834.)

---

*) Siehe die kurze Notiz über die Macabujai von H. Perrottet in den Annalen der Linnéischen Gesellschaft zu Paris, Mai 1824, Artikel Catalogue raisonné sur diverse substances.

Dritte Abtheilung.
Therapie und Arzneiformeln.

Brom gegen Kopfgrind;

von

Dr. *Prieger.*

Prieger empfiehlt folgende Formeln gegen bösartigen Kopfgrind:

R. Hydrargyri bibromati Grana vj
Solve in
Aetheris sulphurici Drachm. tribus.

Es werden täglich nach dem Alter 10—12 Tropfen in Wasser genommen.

Zum Einreiben der kranken Stellen auf dem Kopfe oder auch bei nassen bösartigen Flechten wird folgende Salbe angewendet:

R. Kali bromici *) Drachm. unam
Axungiae Porci Unc. semis.
Misce exactissime.

Davon reibt man täglich eine Stelle von der Gröfse eines Thalers ein, und wenn diese geheilt ist rückt man weiter. (Casper's Wochenschrift f. d. ges. Heilkunde No. 57. Dec. 1833.)

Cyankalium-Klystiere gegen hartnäckige Neuralgia lumbalis.

Ein Gärtner in Beaumont, Namens Plouquain, litt bereits 35 Tage an den heftigsten Schmerzen obiger Krank-

*) oder vielleicht hydrobromici, vielmehr Kalii bromati. D. R.

heit, die keinem der angewendeten Mittel weichen wollte, bis man Klystiere von Cyankalium anwandte. Man stieg von 6 bis auf 24 Gran pro Dosi. Die Schmerzen liefsen besonders bei gröfsern Gaben fast augenblicklich nach; es erfolgte Schweifs und lebhaftes Jucken der Haut. Der Kranke konnte sich wieder bewegen; als er aber nach 5 Tagen aufstehen wollte, kehrte der Schmerz in furchtbarster Gestalt zurück, wich jedoch dem angewandten Mittel, und nach 12 Tage fortgesetztem Gebrauch desselben täglich Abends, ein Klystier mit 24 Gran Cyankalium, war die Krankheit völlig gehoben.

(Gazetta medicale Juin 1833.)

Ueber eine verbesserte Methode, das Bittersalz zu verordnen;

von

Dr. *James Henry* in Dublin.

Diese Methode besteht darin, dafs man auf 7 Unzen einer gesättigten Lösung von Bittersalz eine Unze verdünnte Schwefelsäure zusetzt.

Die Dosis ist ein Efslöffelvoll in einem Weinglas voll Wasser.

Dieses Mittel soll folgende Vortheile vor der gewöhnlichen Bittersalzlösung haben: Es schmeckt angenehm, wirkt hinreichend und schnell in obiger Dosis, ohne Uebelkeit, Kneipen u. s. w. zu erregen. Es greift die Digestionsorgane nicht an, sondern verbessert sie im Gegentheil, kann darum ohne Schaden anhaltend genommen werden.

(Edinb. medic. and surgic. journ. Jan. 1834.)

Einiges über Mutterkorn.

Immer mehr bestätigt sich die ausgezeichnete geburtsbefördernde und blutstillende Wirkung des Mutterkorns, und wir theilen daher einige Bemerkungen von Busch und Müller darüber mit, deren erstere aus dem Summarium d. Neuest. d. Med. VI. S. 282 entlehnt ist.

Bemerkungen von Busch. — Frisch angewandt, wirkt das Mutterkorn kräftig, verliert indessen durch die Länge der Zeit mehr und mehr seine Wirksamkeit, und wird zuletzt ganz unwirksam; es verliert seine Wirksamkeit früher, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oder am feuchten Orte aufbewahrt wird, als wenn es im wohlverschlossenen Glase und trocken steht; es wirkt vortrefflich und zuverlässig, wenn die Energie des Uterus herabgestimmt und seine Sensibilität zugleich gesunken ist; es bleibt leicht unwirksam und wirkt selbst nachtheilig, wenn die Gebärmutter durch Krampf, Rheumatism u. s. w. verstimmt ist, und erregt in vielen Fällen Erbrechen, Congestionen nach dem Kopfe, Schwindel u. s. w. Der Verf. fand in einigen Fällen auch die Roggenblüthe sehr wirksam, in vielen Fällen hingegen wieder ganz unwirksam, so daſs das unreife Mutterkorn immer vorzuziehen ist. Es darf sich nur bis zur Hälfte seiner Gröſse ausgebildet haben, muſs schmutzig schwarz aussehen, noch gar nicht, oder nur wenig krummgebogen seyn; die Furchen an seiner Oberfläche müssen noch flach, das Innere im Bruche muſs von weiſserer Farbe als beim reifen Mutterkorn seyn, und der Geruch und Geschmack weniger widerlich als bei diesem. Bei der Geburt gibt man es in Pulver, etwa 10 Gran pr. dosi, jede halbe bis ganze Stunde, mitunter noch öfter. Eine halbe bis ganze Drachme reicht gewöhnlich zur Erreichung des Zweckes

hin. Bei Krankheiter der Gebärmutter, welche den Gebrauch des Mutterkorns erfordern, gibt man es bald in Pulverform, bald im Infusum; im ersteren Falle 5 Gran 2 — 3 Mal des Tages, im letzteren 2 Drachmen auf 5 — 6 Unzen Colatur, wovon alle 2 — 4 Stunden 1 Eſslöffelvoll gegeben wird. (Busch's, d'Outrepont's und Ritgen's neue Zeitschr. für Geburtsk. 1833. Bd. 1. Heft 1.)

Dr. Müller in Stettin bemerkt ähnliches über das Secale cornutum, besonders wirksam bei Blutflüssen, um Abort zu bewirken, und nennt es ein Abortivum im strengsten Sinne des Worts. Bei Gebärmutterblutflüssen, bei Lungenblutflüssen aller Art, bei Blutungen aus der Nase und dem Darmkanal ist es mit Erfolg benutzt. Auch gegen Vaginalschleimflüsse ist das Mutterkorn von Hrn. Prof. Bazzani mit Erfolg angewandt. (Rust's Magaz. XL. S. 456—472.)

Ueber die Blüthen von Poinciana pulcherrima L.;

von

Ricord-Madianna.

Nach Versuchen vom Verf. fand sich in diesen Blüthen nicht die von Descourtils angerühmte fiebervertreibende und schweiſstreibende Wirkung, auch verhielt sich die Abkochung der Blüthe in Hinsicht der Farbe und des Verhaltens zum Kalkwasser anders als nach Descourtils. Dies lieſs ihn vermuthen, daſs die beiderseits untersuchten Blüthen ganz verschieden wären.

(Journ. de pharm. 1833. Nov. p. 625—626.)

Electuarium und Trank von Granatwurzelrinde gegen den Bandwurm.

Da man durch Kochen nicht alle wirksamen Bestandtheile aus der Wurzelrinde zieht, und die Abkochung oft einen zum Brechen reizenden, ekelhaften Geschmack hat, so schlägt **Deslandes** vor, das weit wirksamere alkoholische Extract in folgendem Electuarium zu geben, dessen Wirkung ihn unter vier Fällen in dreien vollkommen befriedigte: 3 Unzen Lindenblüthwasser, 2 Unzen Citronensaft, 6 Drachmen alkoholisches Granatwurzelrindenextract und die zur Electuariumconsistenz ([?] wahrscheinlich dicken Schleimconsistenz. D. R.) nöthige Menge Traganthgummi. In einem andern Falle, wo dies Electuarium sowohl, als das wässerige Decoct der Rinde erfolglos blieb, zeigte sich folgender Trank sehr wirksam: Lindenblüthenwasser, Münzenwasser, Citronensaft, von jedem 2 Unzen, alkoholisches Granatwurzelrindenextract 6 Drachmen.

Dies alkoholische Extract war aus trockner Rinde bereitet. In einem Falle sogar reichten 3 Drachmen des Extracts zur Austreibung des Bandwurms hin.

(Journ. de chim. med. 1832. p. 683—684.)

Ueber Spargelsyrup;

von

A. Latour de Trie und *Roziers* in Tarbes.

Dem früheren, von **Chevallier** vorgeschlagenen, Verfahren, den Syrup durch Auskochen getrockneter Spargelsprossen mit Wasser etc. zu bereiten, ziehen die Verfasser vor: den frisch ausgepreſsten Saft mit Zucker einzutrocknen, die ausgepreſsten Spargelsprossen hierauf mit Alkohol zu ex-

trahiren, und diesen Auszug ebenfalls mit Zucker einzutrocknen, dann diese beiden Präparate (Saccharolé aqueux und Saccharolé alcoolique) im trocknen Zustande, gesondert oder vermischt aufzubewahren, wo man alle medicinische Wirkungen des Spargels vereint finden wird, und wovon sich alsdann der Syrup bereiten läfst.

Wässeriges Saccharolat. Man zerstöfst die Spargelspitzen, prefst den Saft aus, läfst ihn absetzen, decantirt, wiegt ihn, erhitzt ihn im Marienbade, um das Eiweifs zu coaguliren, filtrirt, dampft zur Honigsconsistenz ab, vermischt ihn dann mit einer Menge Zuckerpulver, welche dem Gewichte des Saftes vor seiner Erhitzung gleich kommt, und trocknet die so erhaltene Masse im Trockenschrank.

Alkoholisches Saccharolat. Die ausgeprefsten Spargelsprossen werden hierauf mit ²/₃ ihres Gewichts Alkohol von 20° B. in Berührung gesetzt, 3 Tage lang im verschlossenen Gefäfse damit stehen gelassen, durch eine Leinwand mit Auspressen geseiht, der Rückstand nochmals mit eben so viel Alkohol über Nacht stehen gelassen, dann 5 Minuten lang damit gekocht, stark ausgeprefst, beide Flüssigkeiten vermischt, ³/₄ des Alkohols abdestillirt, nach dem Erkalten eben so viel Zucker als bei Bereitung des wässerigen Saccharolats zugemengt, und wie ersteres getrocknet.

Der Spargelsyrup nun wird durch Lösung gleicher Theile beider Saccharolate in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser bei mäfsiger Wärme, einmaligem Aufwallen, und Entfernung vom Feuer bereitet. Der so bereitete Syrup besitzt ganz den aromatischen Geschmack des Spargels. Man gibt davon 2—3 Mal des Tages ‹ Efslöffel.

(Journ. de Pharm. 1833. Dec. p. 664—674.)

Notiz über die Darstellung der Mercurial-Salbe.

Mitgetheilt der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris

von

Coldefy Dorly, Apotheker zu Crépy. *)

Die Möglichkeit, das Quecksilber durch gering verändertes Fett schnell zu tödten, ist in Zweifel gezogen worden; ich habe die Ehre, an die pharmaceutische Gesellschaft eine Probe dieses Fettes zu übersenden, welches innerhalb einiger Minuten das 24- bis 30fache seines Gewichts an Quecksilber wie durch einen Zauber verschwinden macht.

Vor ohngefähr 5 Jahren überreichte ich der verehrlichen Gesellschaft eine Reihe Verfahrungsarten, unter denen sich die hier unten beschriebene findet, und welcher ich den Vorzug gebe sowohl wegen der damaligen Aeufserung der Herren Bussy und Le Canu, wie auch wegen meiner gegenwärtigen eignen Ansicht, die sich auf zahlreiche Versuche stützt.

Nachdem man das Fett flüssig gemacht hat, giefst man es langsam in ein grofses Gefäfs mit kaltem Wasser, um es zu zertheilen, bringt es hierauf auf ein mäfsig dichtes Haarsieb und bewahrt es an einem trocknen, gegen Staub geschützten Ort auf. Am Ende des 15ten bis 20ten Tages kann es wohl das 7- bis 8fache seines Gewichts an Quecksilber aufnehmen, welche Eigenschaft in dem Maafse mit jedem Tage wächst, als es mehr Ranzigkeit und Klebrigkeit erlangt, so dafs es nach einigen Monaten schnell das 32fache seines Gewichts an Quecksilber aufzunehmen vermag.

Ich überlasse denjenigen, die geübter sind als ich, die Lösung der Ursache, warum dasselbe Fett, in andere Ver-

---

*) Journ. de Pharmacie No. VIII. (Aout 1834) p. 472.

hältnisse versetzt selbst ranziger erscheinend, nicht dieselben Wirkungen hervorbringt. Es gibt, dies betreffend, eine so grofse Verschiedenheit der Meinungen, dafs ich mich derselben enthalte; ich gebe nur Thatsachen. Ich glaube nicht, dafs man Abneigung zeigen könne, eine Quecksilbersalbe anzuwenden, welche ein 48stel oder ein 64stel, ich sage nicht oxydirtes, aber ranziges Fett enthält.

Man nehme demnach

präparirtes Fett 2 Unzen
Quecksilber 3 Pfund

und reibe dies in einem Mörser von mittelmäfsiger Gröfse, dessen Boden oval seyn mufs, zusammen. Wenn das Fett zu fest ist, so fügt man ein wenig Olivenöl zu, das Quecksilber verschwindet alsdann innerhalb 4 bis 5 Minuten, eine perlgraue Farbe annehmend; hierauf setzt man 2 Pfund 14 Unzen nicht völlig erstarrtes frisches Fett zu und mischt genau. *)

*) Die Herren Baget und Moutillard, von der pharmaceutischen Gesellschaft beauftragt einen Bericht über vorstehende Notiz zu erstatten, haben erkannt, dafs das von Hrn. Coldefy übersandte präparirte Fett, zur Unterstützung seiner Angaben, in der That das Quecksilber so aufnehme, wie er angegeben hat. Es ist nach diesen klar, dafs man durch die eigenthümliche Veränderung die Eigenschaft, welche das Fett besitzt das Quecksilber zu tödten, auf eine sonderbare Weise erhöhen kann.

Uebrigens nähert sich die Art der Vorbereitung, welcher es Hr. Coldefy unterwirft, den bekanntgemachten Beobachtungen des Herrn Simonin über denselben Gegenstand in dem 48sten Bande dieses Journals; es scheint natürlich anzunehmen, dafs unter gewissen Umständen das Fett eine Einwirkung von Seiten des Wassers erleide, welche bis hierher der Prüfung der Pharmaceuten entgangen ist, und welche besser als die der Luft oder des Sauerstoffs die Darstellung der Quecksilbersalbe erleichtere. Es ist noch übrig zu prüfen, worin dieser Einflufs bestehe, und welche natürliche Veränderung es auf das Fett ausübe; dies ist eine interessante Frage, die niemand besser als die Herren Coldefy und Simonin beantworten könnten.

(Bemerkung der Redaction des Journ. de Pharm.)

Anmerkung der Reduction dieser Annalen. Die ganze Kunst des Herrn Coldefy möchte aber nur in dem *Verhältnifs* des Fetts zum Quecksilber liegen, und der Procefs darum so schnell gelingen, weil er *sehr wenig* von ersterem nimmt; die Behandlung desselben mit Wasser aber sehr unschuldig seyn. Vergl. hierüber Weitzel in diesen Annalen Bd. V. S. 291.

Vierte Abtheilung.
Miscellen.

Citronensaftaufbewahrung.

Um den Schleim zu entfernen, stelle man den ausgepreſsten Saft 8—12 Tage hin, gieſse die helle Flüssigkeit ab, und verwahre sie in ganz angefüllten, gut verschlossenen Gefäſsen; um indessen denselben, besonders zum technischen Gebrauch in Färbereien gehörig zu concentriren, schlägt der Verf. vor, ihn dem Frost, am besten zwischen 3 bis 5° C. auszusetzen.

(Journ. des conn. us. 1833. Dec. p. 320.)

Ueber Aufbewahrung des Orangeblüthwassers in verzinnten Kupfergefässen.

In Frankreich wird das Orangeblüthwasser in verzinnten Kupfergefäſsen, welche *estagnons* heiſsen, versandt. Da nun gewöhnlich diese Verzinnung mit vielem Blei versetzt, und oft auch nicht sorgfältig verfertigt ist, so daſs Kupfer frei liegt, so ist sehr häufig das Orangeblüthwasser, welches anfangs bei der Destillation schwach sauer ist, und sich später durch Bildung von Essigsäure immer mehr säuert, bei den Droguisten, bleihaltig und auch kupferhaltig gefunden worden, welches oft nachtheilige Folgen gehabt hat.

Es werden hierzu ausgedehnte Belege im Original mitgetheilt, deren Specielles wir hier übergehen. Von essigsaurem Blei wurden 1 — 6 Grains, von essigsaurem Kupfer Spuren bis 4 Grains in der Pinte in den mitgetheilten Fällen gefunden.

(Journ. de chim. med. 1833. Dec. p. 714—724.)

Ueber die Aufbewahrung der Canthariden in Pulver nach der alten Methode;

von

Nivet.

Nach neu angestellten Versuchen fand Nivet die ältere angegebene Methode, dafs die Milben in Canthariden durch Campher getödtet werden, welche von Farines (Journ. de pharm. XII.) verdrängt war, zuverlässig. Nur darin stimmt er mit Farines überein, dafs die Anthrenuslarven nicht durch den Campher versehrt werden. J. J. Virey schlägt gegen die Larven von Anthrenus und Dermestes Naphtha vor.

(Journ. de pharm. 1833. XIX. Nov. p. 603—604.)

Anfertigung eingebrannter Schrift auf Glasgefässen nach der Methode des Hrn. Golfier Bessegre.

Email in Röhren (welches man in Paris rue des Arcis von Hrn. Lambert von Sevres dargestellt zu 3 Fr. — 3 Fr. 50 Cent. pr. Pfund findet) pulverisirt und schlämmt man. Von dem getrockneten Pulver, wenn die Schilde auf weiches Glas gemacht werden sollen, mischt man 1 Thl. mit 1/5 oder 1/4 eines aus

1 Thl. Kiesel
3 » Mennige
1/2 » gebranntem Borax

dargestellten Flusses, oder wenn sie auf schwer schmelzbares Glas kommen sollen, gibt man keinen Zusatz und reibt dasselbe mit einem Gemisch von 2/3 Lavendelöl und 1/3 Terpentinöl an, welche durch langes Stehen in Berührung mit Luft

harzig geworden sind. Die so erhaltene Farbe trägt man vermittelst eines Haarpinsels auf das Glas, ebnet den Anstrich, nachdem er halb trocken geworden, mit einem andern Pinsel und läfst nun ganz trocknen. Will man nun auf das Schild schreiben, so schabt man die Buchstaben mit einer ungespaltenen Schreibfeder heraus, was weniger leicht geschieht, wenn man zuviel Terpentinöl genommen hat. Das Glas wird zuletzt in einem Muffelofen oder, wenn man keinen solchen hat, in eine Thonbüchse eingeschlossen in einem gewöhnlichen Ofen zum Rothglühen erhitzt, und dann, indem man den Ofen schliefst, so langsam als möglich erkalten lassen.

(Journ. de pharmac. Jul. 1834. Ausz.)

Methode zur Entdeckung auflöslicher Arsenikverbindungen bei Gegenwart organischer Materien;

von

Hrn. *Taufflieb.*

Nach den verschiedenen bis jetzt vorgeschlagenen Methoden wird die organische Materie entweder durch Verbrennen, durch Säuren oder durch Alkalien zerstört. Sie geben im Allgemeinen genügende Resultate, bieten aber in der Ausführung Schwierigkeiten dar, welche nur diejenigen vollkommen schätzen können, welche sich mit gerichtlichchemischen Untersuchungen beschäftigen. Es gelang mir, die organische Materie auf eine sehr einfache Weise abzuscheiden. Ich behandle nämlich die Abkochung der verdächtigen Materien in Wasser mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Kali *);

---

*) Man kann auch der Flüssigkeit geradezu schwefelsaures Zinkoxyd zusetzen und dasselbe mit Aetzkali oder auch mit kohlensaurem Natron niederschlagen.

das Zinkoxyd verbindet sich mit der organischen Materie zu einer unauflöslichen Verbindung, welche sich schnell zu Boden setzt und die Flüssigkeit klar und hell hinterläfst. Die Flüssigkeit wird nun mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit Schwefelwasserstoffgas auf die gewöhnliche Weise behandelt.

Zur Reduction des Schwefelarseniks bringe ich denselben auf den Boden eines unten zugeschmolzenen 3 Zoll langen Glasröhrchens und darauf ein zusammengerolltes Blättchen Silberschaum. Vermittelst einer Weingeistlampe wird das Silber und zuletzt der Schwefelarsenik erhitzt, welcher in Dampfgestalt über das Silber streichend, demselben seinen Schwefel abgibt und sich oberhalb metallisch anlegt. Will man denselben als arsenige Säure haben, so darf man nur statt metallischem Silber Silberoxyd nehmen. Kleinere Mengen von Arsenik kann man erkennen, wenn man die verdächtige Schwefelverbindung auf eine heifse Silbermünze legt; es entsteht auf derselben ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber und gleichzeitig bemerkt man den bekannten Arsenikgeruch. Diese Methode ist aber weniger zuverlässig, als die vorhergehende, weil man leicht den Geruch des heifsen Silbers mit dem des Arseniks verwechseln könnte.

(Journ. de pharmac. Jul. 1834. Ausz.)

Ueber die Fabrikation der neuen Phosphorfeuerzeuge.

Jedermann kennt wohl jetzt die neuen und eleganten Feuerzeuge, welche ihrer bequemen Einrichtung und ihres niedrigen Preises wegen, allen andern vorgezogen werden. In der That sind die rothen sogenannten Zündhölzer ganz verdrängt worden, nur spricht man hier und da von Gefahr

und bei Vielen erregen sie Furcht, aber bei näherer Betrachtung wird man sich überzeugen, dafs die Besorgnisse zu weit getrieben sind. Die ersten dieser Feuerzeuge waren natürlicherweise am unvollkommensten, sie entzündeten sich durch das schwächste Reiben, selbst durch blofses Liegen in der Sonne, und mit allem Recht hat unser verehrter Freund, Geheimer Hofrath Trommsdorff, vor dem Gebrauch dieser gefährlichen Gegenstände der Haushaltung gewarnt; aber die Fabrikation ist nicht stehen geblieben, die Reibfeuerzeuge, die man jetzt verkauft, können in ihren Büchsen schon sehr stark geschüttelt werden, ehe sie sich entzünden; man versendet sie wie andere Waaren, ohne dafs sich jemals der Fall ereignet hätte, dafs ein Wagen dadurch angezündet worden wäre; sie vertragen ein langsames und starkes Reiben und können bis auf 100° ohne Entzündung erhitzt werden, und dieses Verhalten entfernt jede Furcht vor *Selbstentzündungen;* man wird vernünftigerweise die Gefahr, welche in den Händen von Unvorsichtigen durch Feuerzeuge jeder Art entstehen kann, bei den Phosphor-Reibfeuerzeugen nicht gröfser sehen wollen; ein Spielwerk für Kinder ist es freilich nicht; aber die Regierungen müfsten den Stahl und Stein mit dem Interdikt belegen, sie müfsten, wenn sie sich aus väterlicher Sorgfalt einer jeden Industrie, die unter Umständen gefährlich werden kann, entgegensetzen wollten, sich dem Verkauf von Schwefel, von Brenngläsern entgegensetzen, die Fabrikation von Vitriolöl, von Bleiweifs müfste untersagt werden. Dies würde zuletzt zu Lächerlichkeiten führen. Wir wollen im Gegentheil diese schöne Erfindung durch Mittheilung einer Vorschrift zur Fabrikation dieser Reibfeuerzeuge noch gemeinnütziger machen, aber wir müssen ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dafs wenn auch die fertigen Reibfeuerzeuge gefahrlos sind, ihre Darstellung im allerhöchsten Grade gefährlich ist. Man sollte alle Regierungen darauf aufmerksam

machen, daſs unter keinerlei Gründen eine Fabrik dieser Art in einer Stadt oder in der Nähe von andern Wohnungen errichtet werden darf, denn die kleinste Unvorsichtigkeit würde in der Fabrik selbst einen durch nichts zu löschenden Brand bewirken. Eben so muſs man bei Darstellung im Kleinen die gröſste Vorsicht und Achtsamkeit anwenden.

Man erhitzt eine Portion Mucilag. Gmi. arab. in einer Reibschale bis auf 40—50° und setzt nun auf 4 Theile Mucilago etwa 1 Theil Phosphor zu; er schmilzt sogleich und wird aufs Innigste mit dem Gummi gemischt, sodann setzt man feinzerriebenes chlorsaures Kali, Salpeter und etwas Gummi Benzoë hinzu, so daſs ein weicher Brei entsteht, in welchen man die Schwefelhölzer eintaucht. Zum Reibzunder dient dieselbe Masse.

Die Redaction.

Ueber die neuen Zündkerzen von Merckel.

Herr Merckel verfertigt den Körper seiner Zündhölzer nicht aus Holz, sondern aus einer mit Wachs überzogenen Wiecke, eine Wachskerze in Miniatur vorstellend, die, durch Kleinheit und Ersparniſs der Handarbeit durch Verfertigung auf einer Maschine, den Preis der gewöhnlichen Zündhölzer nicht übersteigen.

Es werden nämlich auf einer solchen Maschine die mit Wachs überzogenen Fäden auf cannellirte oder gefurchte Walzen oder Trommeln gewunden, welche diese Fäden in dem Maaſse abgeben, als dies durch die abwechselnde Bewegung mehrerer Zangen, welche einen graduirten Zug ausüben, erfordert wird. Jeder Faden gelangt dann in Reihen von kegelförmigen, in regelmäſsigen Entfernungen von einander angebrachten, Röhren, und sobald er aus diesen um

ein Stück von solcher Länge hervorgetreten, dafs er der nach Belieben abänderbaren Länge der Zündkerzchen entspricht, gelangt er zwischen die Wangen eines Instruments, welches diese Enden der Fäden mit einem Male fafst, ohne dabei deren Form im Geringsten zu verändern; in demselben Augenblicke senkt sich auch ein Messer herab, welches die Enden sämmtlicher Kerzen plattdrückt und sie ganz durchschneidet, so dafs sie in einer Linie in dem erwähnten Instrumente festgehalten werden, und alle zugleich in das Gemenge von chlorsaurem Kali und einer brennbaren Substanz eingetaucht werden können. Ist die Zündcomposition gehörig trocken, so läfst man sie durch einen Druck an der Maschine herausfallen, und so geht dies so schnell fort, dafs jede Maschine täglich 100,000 Zündhölzchen zu liefern im Stande ist.

Zugleich hat Merckel eine zweckmäfsig eingerichtete Büchse erfunden, wo in einem Behälter die Zündkerzen, und am Ende ein kleines Gläschen mit dem Amianth sich befinden. Durch einen Druck auf einem Knopfe der Büchse öffnet sich das Fläschchen und zugleich der Behälter zu den Zündhölzchen.

(Dingler's polyt. Journ. XLIX. S. 260—262; aus dem Bull. de la Soc. d'encour. 1833. Mai. 159.)

Die Jobstische Droguerie-Ausstellung in Stuttgart.

Zur Feier der zwölften Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte im September 1834.

Unter den vielen Sehenswürdigkeiten, welche sich vorigen Herbst in dem freundlichen Stuttgart darboten, dessen edle Bewohner alles aufboten, um den versammelten Naturforschern und Aerzten ihren Aufenthalt allda so angenehm als möglich zu machen, verdient die Ausstellung von Droguen

des Herrn Commercienrath Jobst eine der vorzüglichsten Stellen.

Mit grofser Mühe und Aufopferung liefs Herr Jobst einen sehr geräumigen Saal zu diesem Zweck herstellen, in welchem eine sehr reiche Sammlung der verschiedenartigsten, mitunter höchst seltenen, Arzneiwaaren und chemischen Präparaten aufgestellt waren, und, was Vielen noch von besonderem Interesse war, man sah hier die wichtigern ausländischen Droguen in ihrer Originalpackung. Hier erblickte man einen Reichthum von Bibergeil *), Moschus, Ambra, Zibet, Balsamen, Crocus, ätherischen Oelen, Opium der verschiedensten Sorten, desgleichen Rhabarber, Sassaparill, fünferlei Sorten Aloe, künstlichen Borax und Boraxsäure aus Italien, verschiedene Sorten Campher, Cardamomen, Muskatnüsse, die ganzen Früchte und mit Macis, China-Sorten, Sennesblätter, Gummata, Cocosöl, ächte schwarze Nieswurzel, Jalappe und Ipecacuanha verschiedene Arten, Wurmsaamen, und Vieles andere, so wie eine Menge seltener Artikel, die nicht leicht im Handel vorkommen.

Unter den chemischen Präparaten verdient das ausgezeichnet schöne Chinin des Herrn Jobst besondere Erwähnung. Man sah es hier im Laboratorium, noch in den Schalen, aus denen es herauskrystallisirte.

Aus dieser höchst unvollständigen Uebersicht dieser merkwürdigen Ausstellung kann man ungefähr auf deren wirklichen Reichthum schliefsen. Schwerlich wird man in irgend einer Seehandelstadt Europa's eine solche Auswahl von Droguen und so schön geordnet, finden, und es ist sehr zu wünschen, dafs

*) Herr Commercienrath Jobst hatte die Gefälligkeit, sich einen Biber anzuschaffen, den Herr Prof. Leuckardt aus Freiburg zerlegte, wo auch der Verfasser dieser Notiz Gelegenheit hatte, ganz frisches Bibergeil zu sehen, das eine *blafsgelbe* Farbe hat.

Herr Commercienrath Jobst diese Sammlung nicht trenne, sondern, wenigstens das Wesentliche, beisammen lasse. Durch seine ausgebreiteten Handelsconnexionen wird es ihm ein Leichtes seyn, diese Sammlung zu einer der vollständigsten zu machen, und wir hätten dann mitten in Deutschland, entfernt von der See, eine der interessantesten Niederlagen von Arzneiwaaren, welche Jedem Gelegenheit darbietet, mit Leichtigkeit seine Kenntnisse in den Arzneiwaaren zu vermehren und zu berichtigen, was ein unberechenbarer Vortheil für die Pharmacognosie wäre.

Anzeige.

In das pharmaceutische Institut zu Jena

können bei Eröffnung eines neuen Lehrcurses zu Ostern 1835 wieder neue Mitglieder eintreten, nur müssen die Anmeldungen zur Theilnahme an dieser Lehranstalt frühzeitig genug an den Unterzeichneten gerichtet werden. Dem *zweiten* Berichte über dieses, seit 1829 bestehende Institut in den Annal. d. Pharm. Bd. IX. H. 1. wird nächstens der *dritte* Bericht nachfolgen. Auch ertheilt der Unterzeichnete jede gewünschte nähere Auskunft.

Jena, im December 1834.

Dr. H. Wackenroder,
Professor.

Danksagung.

Für die grofsmüthige Neujahrs-Gabe von 31 fl. 36 kr., welche die Herren Apotheker in Frankfurt am Main zusammen-

gelegt und mir durch gütige Besorgung des Herrn Apothekers Engelhard daselbst übermacht haben, sage ich hiedurch meinen innigsten gerührtesten Dank und verbinde damit den aufrichtigen Wunsch reicher göttlicher Vergeltung für diese Unterstützung, mit welcher meine verehrtesten Gönner und Wohlthäter die Last meines Schicksals aufs Neue so menschenfreundlich erleichtert haben.

Lauffen am Neckar, den 6. Januar 1835.

Ernst Friedrich Plebst.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XIII. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Anwendung der heissen Luft in den Eisenhütten;

von

H. Buff und *C. Pfart.*

Es hat wohl in der neuesten Zeit keine Entdeckung ein gröſseres Aufsehen gemacht, keine ist von so entschieden wichtigen Folgen für die Gewerbe gewesen, als die Anwendung der erhitzten Luft zur Speisung der Eisenschmelzöfen. Von sehr vielen Orten, wo sie eingeführt worden war, hörte man, daſs ¼, ja ½ des sonst nöthigen Kohlenquantums erspart, daſs ein bei weitem besseres Eisen erzielt wurde, wie früher. Diese Ersparung ist natürlich überall nur relativ gewesen, denn indem man in den meisten Hütten anfing, heiſse Luft zu gebrauchen, wurde natürlich durch Versuche das Minimum von Kohle ausgemittelt, welches zu einem guten Gange des Ofens erforderlich war, und es ergab sich das Resultat, daſs man jetzt mit 50, mit 60, mit 70 oder 80 Kohle so weit kam, als wie früher mit 100. Man sieht wohl ein, daſs diejenigen Hütten am wenigsten ersparten, bei denen der Betrieb am vollkommensten war, bei den andern konnte

auch ohne heifse Luft durch eine zweckmäfsigere Beschickung 20 bis 30 Proc. Kohlen erspart werden. Aber auch dieses eingerechnet, sind die Vortheile so grofs, dafs man jetzt an allen bedeutenden Hütten anfängt dieses Verfahren einzuführen; sonderbarer Weise ist man bis jetzt über die Ursache dieser Vortheilhaftigkeit gänzlich im Dunkeln, wenigstens hat man noch nicht gesucht durch Versuche unumstöfsliche Beweise für Ansichten zu liefern. Die nachfolgenden Versuche des Hrn. Dr. Buff lösen dieses Problem auf eine völlig befriedigende Art und lassen über die wahre Ursache keinen Zweifel übrig.

Wir geben diese schöne Arbeit im Auszuge, weil der praktische Theil nur dem Hüttenmann von besonderem Interesse ist. D. R.

Die kalte Luft, welche in den Ofen kommt, mufs von den Kohlen bis auf eine gewisse Temperatur erhitzt werden; die Kohlen, welche dazu nöthig sind, werden erspart, wenn man die Luft vorher durch die Gichtflamme gehen und sich auf 300—400° erhitzen läfst. Berechnet man aber diese Ersparnifs, so ergibt sich, dafs sie nie $^2/_{13}$ des ganzen Kohlenbedarfs übersteigen kann; über die Ursache, dafs man mehr und besseres Eisen gewinnt, erhält man aber keinen Aufschlufs. Es konnte möglicher Weise ein chemischer Einflufs im Spiele seyn. Hierüber suchten wir uns daher zuerst aufzuklären.

Zu diesem Behufe wurde eine 4 Fufs lange und 6 Linien dicke Glasröhre bis zum vierten Theile ihrer Länge mit kleinen Kohlenstücken gefüllt, ihr vorderes (von den Kohlen entferntes) Ende mit einem Blasebalge, ihr hinteres aber mittelst einer Leitungsröhre mit einem Quecksilberbehälter in Verbindung gesetzt. Man umgab sodann die Glasröhre mit glühenden

Kohlen, anfangs nur so weit die Kohlenstückchen reichten, nachher aber ihrer ganzen Länge nach, und liefs in beiden Fällen Luft durchströmen. Diese in graduirten Röhren über Quecksilber aufgefangen und mit Aetzkali geprüft, zeigte unter beiden Umständen 18 — 21 Procent Kohlensäure.

In zwei der vorhergehenden ähnliche Glasröhren brachte man hierauf abgewogene Mengen von ganz trockner Kohle, setzte sie nach einander mit einem Gasometer in Verbindung, der zu einem gleichförmigen Luftstrom eingerichtet war, und erhitzte beide Röhren bis zum Rothglühen, die eine nur so weit die Kohlenstücke gingen, die andere ihrer ganzen Länge nach, so dafs die durchgehende Luft, bevor sie mit den Kohlen in Berührung kommen konnte, ebenfalls sich erhitzen mufste. Beide Versuche wurden rasch nach einander angestellt und in beiden Fällen 14000 C. C. Luft bei 20° (bei 0° entsprechend 13023 C. C.) durchgetrieben. Bei Anwendung von kalter Luft verbrannten 1,451 Grm., bei Anwendung von heifser Luft 1,466 Grm. Kohle. 13023 C. C. Luft enthalten 3,729 Grm. Sauerstoff, welche hinreichen, um 1,425 Kohle in Kohlensäure zu verwandeln.

Diese Versuche beweisen zu Genüge, dafs durch die Verbrennung mit kalter Luft die Erzeugung von Kohlenoxyd nicht vorzugsweise begünstigt wird, und dafs also kein besonderer chemischer Einflufs zu den Vortheilen beiträgt, welche die Verbrennung mit heifser Luft gewähren.

Dieselben Glasröhren, welche schon zu den vorhergehenden Versuchen gedient hatten, wurden wie vorher mit abgewogenen Mengen Kohle gefüllt und in geneigter Lage mit einem gut ziehenden Schornstein in Verbindung gesetzt. Nachdem die eine wieder der ganzen Länge nach, die andere aber nur am oberen Ende bis zum Glühen erhitzt war, wurden beide zu gleicher Zeit dem Luftzuge geöffnet, und nach Verlauf einer Stunde beide auch wieder gleichzeitig verschlossen.

So oft wir diesen Versuch wiederholten, fanden wir immer, dafs durch die kalte Luft weit mehr (selbst bis zur Hälfte mehr) Kohle als durch die heifse Luft verbrannt war. Eine Erscheinung, welche sich auf keine andere Weise erklären läfst, als dafs durch die Erhitzung das Quantum der einströmenden Luft vermindert wird. Auch stimmt dies, wie wir nachher zeigen werden, mit der Theorie vollkommen überein. Zugleich machten wir die Bemerkung, dafs sich in beiden Röhren, so wie sie dem Zuge geöffnet wurden, die Kohlen zwar mit gleicher Schnelligkeit entzündeten, dafs sich aber die Entzündung in der mit kalter Luft gespeisten Röhre rasch über den gröfseren Theil der Kohlenstücke verbreitete; während in der anderen Röhre immer nur die vordersten Stückchen, jedoch mit auffallend gröfserer Lichtentwickelung verbrannten.

Wir glauben hieraus folgenden Schlufs ziehen zu dürfen: Kalte Luft kann bei ihrem Zutritte zu den glühenden Kohlen nicht unmittelbar zur Verbrennung dienen, sondern mufs zuvor zu ihrer Entzündungstemperatur erhoben werden. Hierzu ist aber eine gewisse Zeit erforderlich, während der die bewegte Luft ihren Weg fortsetzt. Ihr Sauerstoff kommt daher nicht nur mit einer gröfseren Kohlenmasse in Berührung, als geschehen würde, wenn er gleich bei seinem Zusammentreffen mit dem Brennstoffe demselben zur Nahrung dienen könnte, sondern es kann selbst ein Theil davon unbenutzt wieder entweichen, wie dies bei den gewöhnlichen Heitzapparaten beinahe ohne Ausnahme der Fall ist.

Heifse Luft dagegen, welche unmittelbar bei ihrem Eintritte in den Ofen die zur Entzündung nöthige Temperatur besitzt, nährt augenblicklich mit ganzer Intensität die Verbrennung, wird daher vollständiger verzehrt und concentrirt die dabei entstehende Hitze nicht nur in einem engeren Kreise, sondern steigert sie auch noch bedeutend, indem der

zur Verbrennung gänzlich nutzlose Stickstoff weniger davon absorbirt.

Ist daher die Bedingung eines Heitzapparats, eine möglichst hohe Temperatur zu concentriren, so eignet sich hierzu heifse Luft offenbar besser als kalte; und dies ist bei Hohöfen um so mehr der Fall, weil aller Sauerstoff, welcher unten unbenutzt entweicht, während seines Aufsteigens beständig mit heifser Kohle in Berührung bleibt und also einen gewifs nicht unbeträchtlichen Theil derselben unnützer Weise verzehrt.

Diese Theorie wird auch durch die Versuche im Grofsen bestätigt.

Als der Kupolofen mit heifser Luft gespeist wurde, zeigte sich in der Form ein ungewöhnlich lebhafter Lichtglanz; sie brauchte nicht geputzt zu werden und nie sah man breiartige Eisenstücke vor derselben, was früher öfter der Fall war; vielmehr strömte das schmelzende Eisen in dünnem weifsglühendem Regen herab. Das auf diesem Wege gewonnene Roheisen war von grauem, feinkörnigem Bruch und äufserst gufsfähig; während die früheren Producte weniger gufsfähig, sich häufig dem halbirten Roheisen näherten. Der Abgang war früher fast noch einmal so grofs als jetzt. Alles dies deutet darauf hin, dafs durch das neuere Verfahren die Temperatur im Ofen bedeutend gestiegen ist, und die Luft gleich bei ihrem Zutritte vollständiger verbrennt.

Durch das heifse Blasen wird die Bildung von Graphit ungemein befördert, dergestalt, dafs während des Eisenschöpfens, oder wenn nur die Schlackendecke des Vorheerdes gelüftet wurde, der durchblasende Wind einen Regen von Graphitblättchen hervortrieb, welche alle nahegelegene Gegenstände überzogen. Dieser Graphit setzte sich, wie man deutlich sehen konnte, nur aus der geschmolzenen Eisenmasse ab. Es scheint also, dafs in der grofsen Hitze, welche durch

den heifsen Wind hervorgebracht wird, das Eisen mit einer bedeutenden Menge Kohle zusammenschmilzt, die es bei wieder abnehmender Temperatur nicht zurückhalten kann, und welche sich daher krystallinisch daraus abscheidet, so wie ein Salz aus seiner. Auflösung in Wasser.

Bei allen mit heifser Luft betriebenen Hoh- und Kupolöfen hat man übereinstimmend die Erscheinung wahrgenommen, dafs die Gichten weit langsamer niedergehen, oder mit andern Worten, dafs in gleicher Zeit viel weniger Kohlen verzehrt werden, als es früher der Fall war, unerachtet der so bedeutenden Temperaturerhöhung und obschon dieselbe Quantität Luft mit derselben Pressung wie früher in den Ofen geblasen wurde.

Dieselbe Bemerkung haben wir nicht nur bei den Versuchen im Kupolofen, sondern, wie schon oben erwähnt wurde, auch bei den Versuchen im Kleinen gemacht. Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens liegt darin, weil *die Gewichtsmenge* der in gleicher Zeit zuströmenden heifsen Luft um ein beträchtliches geringer ist.

Ueber die Veränderung der Luft durch die Keimung und Gährung;

von

Theodor de Saussure.

Die Schriftsteller, welche die Veränderungen aufgesucht haben, die die keimenden Saamen in der atmosphärischen Luft hervorbringen, sagt Herr Theodor de Saussure, stimmen darin überein, dafs sie den Sauerstoff daraus absorbiren und Kohlensäure bilden; allein sie haben verschiedene Ansichten von dem Hergange dieser beiden Erfolge. Scheele, indem er mit Erbsen Versuche anstellte, fand, dafs das Keimen nicht das Volumen der Luft verändere und dafs der

consumirte Sauerstoff gleich ist dem Volumen der erzeugten Kohlensäure; meine Beobachtungen gaben mir ein gleiches Resultat. Herr Ellis, indem er den vorgenannten Saamen anwandte, hat gefunden, dafs das verschwundene Sauerstoffgas der Luft viel gröfser ist, als die Menge der gebildeten Kohlensäure. Man hat einiges Gewicht auf diese Erörterungen gelegt, indem man sie im Einklange fand mit den letzten Erfolgen, dafs der Sauerstoff bestimmt ist, sich in dem Saamen zu fixiren, während durch die erstern ihm nur die Function zusteht, dem Saamen den Kohlenstoff zu nehmen. Die nähere Auseinandersetzung aller dieser Beobachtungen zeigt, dafs der Sauerstoff in dem Saamen gebunden werde, was nur, im Verhältnifs zu der zur Erzeugung der Kohlensäure nöthigen Menge, ein sehr geringer Antheil ist. Diese, mittelst viel genaueren Versuchen als bei den vorhergehenden erlangten Beobachtungen zeigen, dafs das Keimen in der Luft nicht zur Begründung einer allgemeinen Regel über die Consumtion des Sauerstoffs in Bezug der gebildeten Kohlensäure für alle Saamen dienen könne. Bei einigen, wie beim Weizen und Roggen, wird die Bildung der Kohlensäure gleich dem Volumen des consumirten Sauerstoffgases seyn; bei andern, wie den Bohnen, überwiegt die Bildung der Kohlensäure das consumirte Sauerstoffgas; bei noch andern findet das Umgekehrte statt. Es können diese entgegengesetzte Erfolge an ein und denselben Saamen, wie bei den grofsen Bohnen und den Lupinen, je nach der mehr oder weniger vorgerückten Zeit der Keimung, beobachtet werden. In der ersten Zeit überwiegt die erzeugte Kohlensäure den consumirten Sauerstoff, in der folgenden ist es das Gegentheil; man sieht, dafs in dem Falle, wo derselbe Saame zwei entgegengesetzte Resultate in zwei langsam aufeinanderfolgenden Zeiträumen gibt, eine Zwischenzeit statt haben mufs, wo durch eine genaue Ausgleichung die Consumtion des Sauerstoffgases gleich ist der Erzeugung

der Kohlensäure; man kann hieraus die Widersprüche der Beobachter erkennen, welche das Nähere ihrer Arbeiten nicht erwähnten.

Die Resultate, welche ich vortrug und welche durch ihre Variationen bemerkenswerth sind, beziehen sich auf die Keimung in der atmosphärischen Luft; nicht in demselben Verhältniſs finden sie aber in dem fast reinen Sauerstoffgas statt; in diesem Fall ist die Consumtion des Sauerstoffgases durch die angeführten Saamen dabei zuverlässig viel gröſser als die Bildung der Kohlensäure. Bevor ich zur Ursache des besonderen Unterschiedes zurückkehre, welche diese beiden Luftarten zeigen, muſs ich bemerken, daſs die durch Wasser aufgequellten Saamen, in reines Stickstoffgas gebracht, durch einen Anfang der Gährung, an dasselbe eine kleine Quantität Kohlensäure abgeben können, ohne durch dieses erste Ausgeben ihre Keimfähigkeit an der Luft zu verlieren; sie verlieren dieselbe nur durch weiter vorgeschrittene Gährung im reinen Stickgas.

Der Unterschied unter den Erfolgen der Keimung in der atmosphärischen Luft und denjenigen, welche das Sauerstoffgas hervorbringt, scheint von denen, welche die Selbstzersetzung mehrerer organischer Substanzen durch Mitwirkung des Wassers zeigen, abzuhängen; sie geben die beiden Bestandtheile der Kohlensäure mitten in der des Sauerstoffgases beraubten Luft aus, während sie in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas nur den Kohlenstoff dieser Säure verlieren.

Diese entgegengesetzten Erfolge, durch die Keimung desselben Saamens in der Atmosphäre hervorgebracht, können von dem einen oder dem andern der vorhergehenden Umstände abhängen; indem der Saame anfängt sich zu öffnen, so bietet er dem Sauerstoff der Luft zu wenig Berührungspunkte dar, um gegen den Einfluſs, welchen das reine Stickstoffgas ausübt, gesichert zu seyn und welche die zwei Bestandtheile

der Kohlensäure aushauchen macht, während durch eine weiter vorgeschrittene Entwickelung er genug Oberfläche der Luft darbietet, um sich wie im Sauerstoffgas zu verhalten; man sieht, daſs der Haupterfolg in der atmosphärischen Luft verschwinden kann, wenn man ihr eine groſse Menge Sauerstoffgas zusetzt.

Nach diesen Betrachtungen und unter Berücksichtigung der Grundstoffe eines Saamens, welche im Ganzen zu seiner Keimung nicht wesentlich sind, muſs man hinzusetzen, daſs bei allen Keimungen, die ich veranstaltet habe, bald mit reinem Sauerstoff, bald in der Atmosphäre, stets eine Bindung des Sauerstoffgases stattfinde; daſs sie aber nicht immer wahrnehmbar ist in der Luft, weil die Saamen in derselben den Sauerstoff in Kohlensäure umgewandelt und wozu sie nur die 2 Elemente geliefert haben.

Verschluckung von Stickstoffgas bei dem Keimen. Alle Versuche, die ich über die keimenden Saamen in der atmosphärischen Luft angestellt habe, zeigen, daſs diese ihren Stickstoffgasgehalt dabei in mehr oder weniger bedeutender Menge vermindert. Diese zuweilen sehr bemerkbare Verminderung ist ein ander Mal so gering, daſs sie mit den Fehlern der Beobachtung zusammenzufallen scheint, allein das Constante der Erfolge läſst keinen Zweifel übrig für die Wirklichkeit dieser Absorbtion, man würde annehmen können, daſs sie einzig der Erfolg einer von der Porosität abstammenden Aufsaugung sey; man muſs bedenken, daſs diese nur einen Theil dazu beitrage, weil der keimende Saame, nachdem er sich einige Tage in der Luft befunden hat, während einer genügenden Zeit, um mit Stickstoffgas gesättigt zu werden, nicht aufgehört hat die Absorbtion dieses Gases fortzusetzen; allein man kann annehmen, daſs die Porosität ihren Antheil an dieser Fixirung beitrage, weil die Saamen, die ich geprüft habe, in einer Atmosphäre, welche viel mehr

Sauerstoff enthielt als die Luft, kein Stickstoffgas absorbirten; so daſs diese Verdichtung nur wenig oder gar nicht bei den, in einer aus gleichen Theilen Sauerstoffgas und Stickstoffgas zusammengesetzten Atmosphäre, keimenden Erbsen bemerkbar ist. Man weiſs, daſs bei der von der Porosität abstammenden Absorbtion die Gegenwart des einen Gases der Verdichtung des andern zum Theil ein Hinderniſs entgegensetzt.

Nach dieser Beobachtung, an die erste angereihet, kann man die Wirkung der Porosität nur als eine Unterstützung der Bindung von Stickstoffgas bei den keimenden Saamen betrachten.

Ich habe gefunden, daſs einige in Gährung befindliche vegetabilische Substanzen das Stickstoffgas der sie umgebenden Luft verschluckten; wie die Erbsen, welche ihre Keimfähigkeit durch langes Liegen in Wasser eingebüſst haben. Obschon die Saamen, welche ich in der Luft habe keimen lassen, nicht gelitten zu haben schienen, so kann ich doch in keine Erörterung über diesen Gegenstand eingehen, weil es unmöglich ist, immer in einer lebenden Pflanze die Erfolge der Vegetation von denen der Gährung zu unterscheiden, und welche nur in Theilen, die unserer Prüfung entgehen, stattfinden können.

Man wird ohne Zweifel diesen Erfolgen des Keimens diejenigen der Vegetation der beblätterten Pflanzen entgegensetzen, wo die Absorbtion von Stickgas noch nicht wahrgenommen worden ist; obschon aber diese Verrichtung dabei gewiſs zu schwach ist, um der ganzen Bildung ihrer Früchte zu Hülfe zu kommen, so muſs sie bis zu einem gewissen Punkt in Betracht dieser letzteren unentschieden bleiben, 1) weil diese einen viel geringer kräftigen Wachsthum in verschlossenen Gefäſsen, wie die keimenden Saamen, so wie ich es oben gesagt habe, zeigen; 2) weil die Gestalt der Gefäſse, welche

zu den Versuchen über die Keimung verwendet wurden, erlaubten, in der betreffenden Atmosphäre eine Volumenveränderung wahrzunehmen, die mit dem, der Zärtlichkeit des gröſsern Theils der beblätterten Pflanzen und dem groſsen Raume, den sie einnehmen, angepaſsten Apparate nicht beobachtet werden kann; 3) weil sie in ihrem Innern einen groſsen Theil Luft verborgen halten, wovou die Veränderungen unbestimmt bleiben.

Diese Uebersicht, welche wir von einem Theile der Abhandlung des Hrn. Theodor de Saussure gegeben haben, ist auf eine groſse Anzahl von Versuchen gegründet, die wir bedauern nicht im Einzelnen mittheilen zu können. Diese mit einer ausgezeichneten Genauigkeit und mit Apparaten, vollkommner als man seither angewendet hat, gemachten Versuche haben, wie man sieht, Resultate geliefert, die den ersten Beobachtern und dem Herrn Saussure selbst entgingen.

Der rote Theil dieser interessanten Abhandlung hat die Absorbtion und Exhalation gewisser Gase, besonders des Stickstoffgases, während der Gährung organischer Körper, zum Gegenstande.

Wir werden davon in der folgenden Nummer einen Auszug geben.

A. B.

(Auszug aus den Abhandlungen der physikalischen und naturhistorischen Gesellschaft zu Genf.) *)

---

*) Journ. de Pharmac. Oct. 1834. p. 582.

Ueber die Bildung des Ammoniaks während der Darstellung des Kermes;

von

Herrn *Leroy*, Apotheker zu Brüssel.

An die Versuche über die Bildung des Ammoniaks auf Kosten des Stickstoffgases in der Atmosphäre, welches mit Wasserstoff im Augenblicke seines Freiwerdens aus seinen Verbindungen in Berührung kömmt, reihet der Verf. folgende Beobachtung:

Indem er den Kermes sich durch Erkalten aus der, nach der Cluzel'schen Methode erhaltenen, Flüssigkeit ausscheiden lassen wollte, gewahrte er einen sehr starken, leicht zu unterscheidenden Geruch von sich heftig entwickelndem Ammoniak. Er wiederholte das Experiment, jede Sorgfalt darauf verwendend, sich des Vorganges zu versichern. Den andern Tag erwies sich das gesammelte Gas als Ammoniak, welches die Oberfläche der Flüssigkeit, in der es sich erzeugt hatte, zu bedecken schien; der Geruch war so stark, dafs es ihm beschwerlich ward, das Gefäfs, welches das Präparat enthielt, vor sich her zu tragen: die geringste Bewegung, welche man der Flüssigkeit ertheilte, war hinreichend, alles gebildete Ammoniak zu entbinden.

Diese Bildung des Ammoniaks, sagt der Verf., scheint beim ersten Male, wo man kohlensaures Natron mit Schwefelantimon zur Gewinnung des Kermes behandelt, wenig bemerkbar zu seyn; bedient man sich aber mehrere Male der Natronlösung auf neue Quantitäten von Schwefelantimon mit dem Rückstand, welcher der Einwirkung des kohlensauren Natrons entgangen ist, so erhält man eine grofse Menge Ammoniaks, welches mit Leichtigkeit gesammelt werden kann. *)

(Aus dem Journal de chimie medicale. Sept. 1834.)

---

*) Ueber Bildung von Hydrothionsäure beim Erhitzen des Kermes mit Wasser s. diese Annalen Bd. VII. S. 19. D. R.



Ueber die Eigenschaft des Phosphorwasserstoffgases, sich an der Luft von selbst zu entzünden;

von

Thom. Graham.

H. Rose hat gezeigt, daſs die beiden Phosphorwasserstoffgase, von welchen das eine an der Luft sich von selbst entzündet und das andere nicht, einerlei Zusammensetzung und das nämliche specifische Gewicht besitzen. Die verschiedenen Eigenschaften erklärte man aus ihrem Isomerismus. Aber es läſst sich nachweisen, daſs die Selbstentzündlichkeit des einen Gases auf einem ihm beigemischten besonderen Stoff beruht, der ihm entzogen werden kann, wonach das Gas seine Selbstentzündlichkeit verliert.

1) Diese besondere Substanz kann ihm durch Holzkohle, welche zum Glühen erhitzt und unter Quecksilber abgekühlt worden ist, entzogen werden, wenn man $^1/_{500}$ von dem Volumen des Gases damit in Berührung bringt. Hierbei vermindert sich das Volumen nur um 1 Proc., welche Verminderung lediglich auf der Eigenschaft der Kohle beruht, eine gewisse Portion Gas zu absorbiren. Geglühter Thon hat auf das Gas eine ganz gleiche Wirkung. Diese besondere Substanz scheint in einer kleinen, vielleicht unendlich kleinen Proportion, vorhanden zu seyn, sie kann von den porösen Materien, die sie aufgenommen haben, nicht wieder abgeschieden werden.

2) Dämpfe von flüchtigen Oelen von Naphtha und Aether, so wie ölbildendes Gas und die übrigen Kohlenwasserstoffverbindungen, zerstören die Substanz, welche dem Gas die Selbstentzündlichkeit gibt, in kurzer Zeit oder sie heben seine Wirkung auf.

3) Concentrirte phosphorige und Phosphorsäure zerstören ebenfalls diese besondere Materie, eben so Arseniksäure, aber diese wirkt ziemlich rasch zersetzend auf das Phosphorwasserstoffgas selbst. Ein wenig Luft zerstört die Selbstentzündlichkeit einer grofsen Quantität Gas, wahrscheinlich in Folge von gebildeter Phosphorsäure.

4) Eine sehr kleine Quantität von Kalium oder Kaliumamalgam vernichtet die Selbstentzündlichkeit des Gases, ohne dafs es eine mefsbare Volumenveränderung erleidet. Kalihydrat hat diese Wirkung nicht.

Die Eigenschaft, an der Luft sich von selbst zu entzünden, kann dem nichtentzündlichen Gas durch eine kleine Quantität des Dampfes von salpetriger Säure mitgetheilt werden. Der Dampf der salpetrigen Säure braucht nicht 1 Vol. auf 1000 Vol. Gas zu übersteigen; ist die Proportion der salpetrigen Säure gröfser, so entzündet sich das Gas nicht, wird aber selbstentzündlich durch Hinzuthun von Phosphorwasserstoffgas (nichtentzündlichem). Das Gas behält diese Eigenschaft 24 — 28 Stunden lang, wenn es über Wasser, aber eine kürzere Zeit, wenn es über Quecksilber steht. Reines Stickstoffoxyd verhindert die Verbrennung des Phosphorwasserstoffs und kann die salpetrige Säure nicht ersetzen. Das Hinzubringen der salpetrigen Säure kann auf verschiedenen Wegen geschehen. Käufliche Schwefelsäure mit 3 Th. Wasser verdünnt und abgekühlt, enthält salpetrige Säure, welche dem Gas mitgetheilt wird, wenn man es damit in einer weiten Flasche schüttelt. Daher kommt es, dafs das Wasserstoffgas, welches sich gleich im Anfang der Einwirkung von käuflicher Schwefelsäure auf Zink entwickelt, häufig benutzt werden kann, um das nichtentzündliche Gas selbstentzündlich zu machen, wenn es zur Hälfte von seinem Volumen damit gemischt wird. Die salpetrige Säure von Dulong kann man direct zu dem Gas über Quecksilber vermittelst eines damit

angefüllten Glaskügelchens bringen. Am besten ist es indessen immer, wenn man Wasserstoffgas mit salpetriger Säure schwängert. Zu diesem Zweck bringt man in ein 3 Unzenglas eine Drachme Salpetersäure mit einigen Tropfen salpetriger Säure (Dulong); man füllt das Glas mit Wasser voll und bedient sich dessen, um Wasserstoffgas damit aufzufangen. Setzt man dem Phosphorwasserstoffgas $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ von diesem Wasserstoffgas zu, so verändert sich seine Durchsichtigkeit nicht im geringsten, aber es wird dadurch im hohen Grade selbstentzündlich. Eine gröfsere Proportion salpetriger Säure wirkt meistens hindernd.

Das Phosphorwasserstoffgas, was auf diesem Wege selbstentzündlich gemacht wurde, besitzt nun eine grofse Aehnlichkeit mit dem Gas, was nach den gewöhnlichen Methoden als selbstentzündliches dargestellt worden ist. Das künstliche Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit durch poröse Substanzen, durch die Kohlenwasserstoffverbindungen, durch Kalium und Kaliumamalgam, aber nicht durch Phosphorsäure. Keins von diesen Gasen kann lange Zeit über Quecksilber aufbewahrt werden, ohne seiner Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden, verlustig zu werden.

Aus der Wirkung des Kaliums und der Kohlenwasserstoffverbindungen auf das gewöhnliche selbstentzündliche Gas scheint der Schlufs zu folgen, dafs die besondere Substanz, welche diese Fähigkeit bedingt, ein oxydirter Körper sey. Salpetrige Säure kann es nicht seyn, aber es ist vielleicht eine Oxydationsstufe des Phosphors, ähnlich zusammengesetzt wie die salpetrige Säure $2 P_2 O_3$. Bei allen Methoden der Darstellung dieses Gases wird eine Oxydationsstufe des Phosphors erzeugt, entweder unterphosphorige oder phosphorige Säure. *)

*) Wenn man erwägt, dafs das selbstentzündliche Gas nach den gewöhnlichen Methoden in einer sehr alkalischen Flüssigkeit

Die Verbindung $2P_2O_4$ ist indessen hypothetisch und bis jetzt noch nicht direct dargestellt; übrigens macht die vollkommene Analogie zwischen dem Phosphorwasserstoffgas und dem Ammoniak seine Existenz nicht unwahrscheinlich.

Salpetrige Säure oder vielmehr untersalpetrige Säure besitzt eine gewisse Neigung, sich mit andern Säuren zu verbinden, sie mag insofern die Oxydirbarkeit des Phosphorwasserstoffgases befördern, als sie sich vielleicht mit der entstehenden Verbindung von Phosphor und Sauerstoff zu verbinden vermag; doch ist dies nur Vermuthung.

Merkwürdiges Verhalten des Wassers in einigen Salzen;

von Demselben.

Aufser den phosphorsauren und arseniksauren Salzen gibt es einige Klassen dieser Verbindungen, in denen eine gewisse Portion Wasser wesentlich zu ihrer Constitution gehört; Verbindungen der Schwefelsäure mit Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupfer, Nickel und Kobaltoxyd

---

entsteht, so scheint die Beimischung einer Säure sehr zweifelhaft zu seyn; wenn man überdies bedenkt, dafs auch Ammoniakgas die Eigenschaft besitzt, das nicht entzündliche Gas selbstentzündlich zu machen, so kann man diese Erscheinung als bei weitem noch nicht genügend erforscht betrachten. Uebrigens wird Graham seine Versuche wohl fortsetzen, und einem so unermüdlichen Forscher kann die wahre Ursache schwerlich verborgen bleiben. Wir entnehmen diese wichtigen Notizen einer Mittheilung, die der Autor Herrn E. Turner gemacht und die letzterer im Anhang seiner vortrefflichen Elements of Chemistry, London 1835. S. 1036. abgedruckt hat.

J. L.

sind Beispiele davon. Diese Salze krystallisiren aus ihrer wässerigen Auflösung entweder mit 7 oder mit 5 Atomen Krystallwasser, von denen ein Atom auf eine bei weitem innigere Weise gebunden ist als die andern sechs oder vier. So verliert z. B. schwefelsaures Zinkoxyd bei einer Temperatur, welche 65° F. nicht übersteigt, 6 Proportionen Wasser, wenn man es über Schwefelsäure unter die Luftpumpe bringt, es hält aber ein Atom Wasser bei 410° F. und bei allen Graden unter dieser Temperatur zurück. Man kann es betrachten als ein Doppelsalz von zwei Basen, von denen die eine Wasser ist, im krystallisirten Zustande 6 At. Krystallwasser enthaltend. Man kann die Art seiner Zusammensetzung durch die folgende Formel ausdrücken:

$$SO_3, ZO, H_2O + 6 aq.$$

Das schwefelsaure Zinkoxyd kann durch Glühen wasserfrei erhalten werden, wenn es aber alsdann mit Wasser benetzt wird, so nimmt es wieder 1 Atom Wasser auf, indem es sich unter Entwickelung von Wärme ähnlich wie gebrannter Kalk löscht.

Das eine Atom Wasser scheint eine basische Function in der Constitution dieses Salzes zu verrichten und die Neigung zu erklären, mit welcher das schwefelsaure Zink Doppelsalze bildet.

Schwefelsaures Zinkoxyd verbindet sich, wie man weifs, mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz, in welchem das basische Wasser des schwefelsauren Zinkoxyds durch schwefelsaures Kali ohne irgend eine Aenderung ersetzt wird. Die Formel für dieses Doppelsalz ist:

$$SO_3\,ZO\,(SO_3\,KO) + 6 aq.$$

In diesem Doppelsalz sind die 6 At. Krystallwasser etwas stärker gebunden, aber das nämliche Salz wird völlig wasser-

frei, wenn man es im leeren Raum auf den Siedpunkt des Wassers erhitzt.

Die schwefelsauren Salze der andern oben erwähnten Oxyde verhalten sich in Beziehung auf ihren Wassergehalt gänzlich dem schwefelsaureu Zinkoxyd analog, wenn auch die Temperatur, bei welcher jedes dieser Salze sein Krystallwasser fahren läfst, verschieden ist. Die nämliche Uebereinstimmung bemerkt man in den Doppelsalzen, welche diese Oxyde bilden.

Was den wasserhaltigen schwefelsauren Kalk (Gyps) betrifft, so scheinen die zwei Proportionen Wasser, die dieses Salz enthält, wesentlich zu seiner Constitution zu gehören, wenigstens werden sie bei der Siedhitze des Wassers noch zurückgehalten. Bei einer Temperatur von 270° F. wird das Salz wasserfrei, behält aber die Fähigkeit die verlornen zwei Atome Wasser wieder aufzunehmen oder zu binden. Das Salz ist nun in einem besonderen Zustand. Erhitzt man es über 300°, so verliert das Salz mit seinem Wasser die Fähigkeit sich wieder damit zu verbinden, es erhärtet nachher nicht mehr.

Das eben beschriebene Verhalten der Salze zum Wasser scheint mit einer der Hauptursachen der Isomorphie innig zusammenzuhängen.

Ueber die Zinnoxyde;

von Demselben.

Berzelius fand, dafs das Zinnoxyd, welches durch Behandlung des Metalls mit Salpetersäure erzeugt wird, in

vielen Beziehungen von dem aus Zinnoxydsalzen durch ein Alkali niedergeschlagenen wesentlich verschieden ist. Beide Zinnoxyde verbinden sich mit Chlorwasserstoffsäure, aber das durch Salpetersäure bereitete zeichnet sich dadurch vor dem andern aus, daſs es in chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser ganz unlöslich ist. Das durch Alkalien aus Zinnchlorid niedergeschlagene erhält nun alle Eigenschaften des andern, wenn es eine Zeitlang mit Wasser gekocht wird oder wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum über Schwefelsäure scharf trocknet. Diese beiden Modificationen sind weiter nichts als Hydrate mit ungleichem Wassergehalt, aber es ist schwierig zu bestimmen, welche Proportion Wasser zu einer jeden wesentlich erforderlich ist. Diese Hydrate verbinden sich mit Säuren und bilden zwei Reihen von Salzen, und das ganze Verhalten der verschiedenen Phosphorsäuren scheint sich hier in einer Base zu wiederholen. Reines Zinnoxyd, so wie es durch Glühen der Hydrate erhalten wird, hat keine Neigung sich mit Säuren zu verbinden.

Ueber die Cobaltoxyde;

von

C. Winkelblech,

Assistent an dem chemischen Laboratorium zu Marburg. *)

Werfen wir einen Blick auf die Reihen der Oxydationsstufen der Metalle, so finden wir, dafs sich viele davon zu gröfseren oder kleineren Gruppen formiren, während andere wieder einzeln dastehen, oder dafs sich Lücken vorfinden, deren mögliche Ausfüllung eine gröfsere Uebereinstimmung nachweisen würde, und es steht gewifs zu hoffen, dafs fortgesetzte Untersuchungen dieselben noch einfacher gruppiren, manches abweichend Erscheinende als übereinstimmend nachweisen, und dadurch für die chemischen Proportionen nicht gleichgültige Beiträge liefern werden.

Da gerade die Sauerstoffverbindungen die Körper sind, an welchen die Gesetze der chemischen Verhältnisse vorzugsweise studirt wurden, so würde wahrscheinlich diese Materie schon erschöpft seyn, wenn nicht die folgereichen Forschungen in der organischen Chemie das Interesse fast aller Chemiker auf diesen Theil der Wissenschaft gelenkt hätte.

---

*) Herr Winkelblech, ein sehr talentvoller und eifriger junger Chemiker, hat seine Untersuchungen über das Cobalt in dem hiesigen Laboratorium schon 1832 begonnen und später in Marburg fortgesetzt und vollendet. In der Absicht, sich dem Lehrfache zu widmen, gedenkt er sich mit der vorliegenden, als seiner ersten Arbeit, in das chemische Publicum einzuführen. Als Schüler und Gehülfe Wurzer's, eines unserer geistvollsten und gelehrtesten Veteranen in der Wissenschaft, verbürgt schon der Name seines Lehrers die Gediegenheit seiner Arbeit; ich kenne die Sorgfalt und Genauigkeit, mit welcher Herr Winkelblech zu arbeiten gewohnt ist, und bin gewifs, dafs seine neuen zahlreichen und wichtigen Entdeckungen ihm einen ehrenvollen Platz unter den Chemikern sichern.

J. L.

Eine nicht unbedeutende Gruppe von Oxyden charakterisirt sich dadurch, daſs in dem Oxydul sich das Radical zum Sauerstoff wie 1 zu 1, in dem Oxyde wie 2 zu 3 verhält, und diese sich wieder zu mehreren Zwischenstufen vereinigen, wovon die hauptsächlichste aus gleichen Atomen derselben besteht. Der Zweck nachfolgender Arbeit ist, zu zeigen, daſs das Cobalt als ein zu dieser Classe gehöriges Glied zu betrachten sey.

Auch über Blei und Silberoxyde habe ich Versuche angestellt, aber bis jetzt noch keine mittheilenswerthe Resultate erhalten. Gewiſs wäre es interessant, wenn die von Berzelius zwischen der Mennige und dem braunen Bleioxyde vermuthete Oxydationsstufe sich als Salzbasis verhielte. Das Blei würde alsdann, bis auf die Säuren, mit dem Mangan ein analoges Verhalten darbieten. Doch ich enthalte mich aller Hypothesen, wo nur von dem Experimente Erfolg zu erwarten steht.

Zu bemerken habe ich noch, daſs in der Abhandlung, gleich von vorn, die Namen Oxydul und Oxyd des Cobalts, statt Oxyd und Hyperoxyd gebraucht wurden, und denselben eine Untersuchung des natürlichen Cobaltvitriols, so wie einiger kleesauren Ammoniak-Doppelsalze folgen wird.

Von den Cobaltoxyden.

Bei Versuchen über die Trennung des Cobalts von dem Nickel hatte ich die Solutionen ihrer Salze mit kohlensaurem Strontian behandelt, in der Hoffnung, daſs vielleicht nur das eine von beiden gefällt werde; ich erhielt bei dem Cobalt einen geringen braunen Niederschlag, ohne daſs beim ferneren Kochen eine fortschreitende Zersetzung wahrzunehmen war; ich vermuthete, daſs Mangan zugegen sey, aber der Niederschlag ergab sich bei näherer Untersuchung als braunes

Cobaltoxyd; da ich nun zufällig die Salze zu diesem Versuch aus den Hyperoxyden durch Auflösen in Salpetersäure dargestellt hatte, so deutete dies auf die basische Natur des genannten Oxydes hin. Ferner ist es bekannt, dafs die Cobaltsalze bei der Fällung mit Basen sehr wechselnde Farbenverhältnisse darbieten, deren Auftreten man durch Aufnahme von Hydratwasser oder Sauerstoff erklärt. Diese Erscheinungen veranlafsten mich zu einer Untersuchung aller Verbindungen des Cobalts mit Sauerstoff und Wasser. Ich stellte die Oxyde auf den verschiedenen Wegen dar und untersuchte dann jedes einzelne derselben.

Der bequemeren Uebersicht wegen will ich sie in der Reihe, wie sie nach ihrer Zusammensetzung auf einander folgen, beschreiben. Ich bemerke nochmals, dafs unter Oxydul die gewöhnlich Oxyd genannte Verbindungsstufe, und unter Oxyd das sogenannte Hyperoxyd verstanden werden mufs.

a. *Das Oxydul und sein Hydrat.* Bei dem Oxydul, dessen Zusammensetzung uns schon genau bekannt ist, hatte ich hauptsächlich den Zweck, zu untersuchen, ob es stets mit derselben Farbe vorkomme, oder ob vielleicht der Aggregatzustand eine Veränderung darin hervorbringe, da man auf einigen Wegen es von grauer Farbe erhalten haben will, und auch der blaue Körper, den man durch die Fällung der Cobaltsalze mit Kali erhält, für ein feinzertheiltes Oxydul angesehen wird.

Der blaue Niederschlag, auf den wir zurückkommen werden, läfst sich nicht sammeln, ich versuchte daher ein fein zertheiltes Oxyd auf dem trockenen Wege zu erhalten, und zwar auf folgende Weise. Das Cobaltoxydhydrat wurde in ein Glaskügelchen gebracht, dieses in ein Schälchen mit erhitztem Quecksilber gelegt, und Wasserstoff darüber hingeleitet. Auf diesem Wege mufste ein Körper von einer höchst feinen Zertheilung erhalten werden, da das sich bildende und

vorhandene Wasser bei seinem Entweichen das Cobaltoxydul in seine Atome zerreißsen muſs, ohne daſs bei einer so mäſsigen Temperatur eine Zusammensinterung stattfinden könnte.

Das Oxydul wurde jedoch als ein olivengrünes Pulver erhalten. Bei vorsichtigem Verfahren kann man das Cobaltoxydul auf diesem Wege auch durch bloſses Erwärmen über der Lampe, ohne Quecksilberbad, erhalten, jedoch darf die Hitze nicht zu weit getrieben werden, sonst geht durch fortschreitende Reduction die grüne Farbe in die graue über.

Ganz von derselben Farbe läſst sich das Oxydul erhalten, wenn es bei schwacher Rothglühhitze aus dem Hydrate oder Carbonate dargestellt wird. Beide Körper wurden in kleine Glaskölbchen gebracht, welche ganz damit angefüllt, in Haarröhrchen ausgezogen, und dann von unten herauf erwärmt wurden. Das Wasser und die Kohlensäure der untersten Schicht entfernen alle Luft, und das Oxydul kann vollkommen von Oxyd frei erhalten werden. Wird metallisches Cobalt in einem hessischen Tiegel geglüht, so überzieht es sich mit einer blauen Masse, was aber offenbar von dem Thongehalte des Tiegels herrührt, denn derselbe Versuch, in einem Platinatiegel gemacht, liefert grünes Oxyd.

Es stimmt demnach das Cobaltoxydul, was die Farbe anbetrifft, mit dem Nickeloxyd und dem Manganoxydul überein, unterscheidet sich aber dadurch von dem des Nickels, daſs es, der Luft ausgesetzt, seine Farbe in braun umändert, welche Eigenschaft es mit dem Mangan, wiewohl in geringerem Grade, gemein hat, und kann nur in zugeschmolzenen Gläschen unverändert aufbewahrt werden.

Das Hydrat des Oxyduls wird durch Fällung mit Kali erhalten; wir wollen jedoch, ehe wir zu seiner Beschreibung übergehen, die Erscheinungen, die seine Entstehung begleiten, im Allgemeinen übersehen.

Bringen wir kaustisches Kali in eine Lösung von Chlor-

cobalt oder salpetersaurem Cobalt, so scheidet sich zuerst ein sehr schön himmelblauer Körper aus, der aber bald eine schmutzig violette Farbe annimmt, die um so dunkler ist, je verdünnter die Lösungen waren, in welchem Falle auch grünliche Flocken vorübergehend auftreten.

Werden die beiden Körper in einer durch Auskochen von Luft befreiten Lösung angewendet, so tritt der blaue Niederschlag mit einer ganz rein himmelblauen Farbe auf, geht aber bald in ein eben so reines Rosenroth über; werden aber diese Lösungen heiſs zu einander gemischt, so bleibt das Erscheinen der blauen Farbe ganz aus, und es ist der Präcipitat sogleich rosenroth. Der rosenrothe Körper behält seine Farben, wenn er einmal entstanden ist, constant bei, so daſs er bei Zutritt der Luft getrocknet und ausgewaschen werden kann.

Kohlensaures Kali bringt in der Kälte einen bläulichen, aber in der Wärme ebenfalls einen rosenrothen Niederschlag hervor, wiewohl seine Farbe nicht so rein ist wie bei kaustischem Kali.

Beide Körper waren vollkommen frei von dem Fällungsmittel, so wie von der Säure, an die sie früher gebunden waren. Der mit kaustischem Kali erhaltene Niederschlag war so wenig empfindlich gegen den Einfluſs der Luft, daſs er wochenlang in Wasser suspendirt hingesetzt, auch in Flaschen mit Sauerstoff geschüttelt werden konnte, ohne daſs seine Farbe alterirt wurde; blos bei dem Uebergang aus dem feuchten in den trocknen Zustand findet auf der Oberfläche ein zarter Anflug einer braunen Färbung statt. Von Ammoniak wird er nicht aufgenommen, und kann damit geschüttelt und gekocht werden, ohne im geringsten die Flüssigkeit zu färben, oder sich selbst zu verändern.

Wird dem Ammoniak eins seiner Salze zugesetzt, so vermindert sich der rosenrothe Körper und es entsteht eine

braune Lösung, beim Abschluſs der Luft wird der Vorgang unterbrochen, ist aber Luftzutritt und Lösungsmittel genug vorhanden, so entsteht eine vollständige Solution.

Daſs das Cobaltoxydul jedoch sich auch in Ammoniak lösen könne, geht aus der Methode, es von Nickel zu scheiden, von Phillips hervor und läſst sich aus folgenden Versuchen ersehen. Wird Cobaltchlorür und Salmiak gelöst und durch Kali gefällt, so entsteht in dem Falle, daſs Salmiak in hinreichender Menge vorhanden ist, blos ein geringer brauner Präcipitat, der, wenn das Wasser vollkommen luftfrei war, nicht erscheint; fehlt es an Salmiak, so ist der Niederschlag blau; ist das Kali in solcher Menge vorhanden, daſs aller Salmiak zersetzt wird, so bleibt die Lösung roth, ist unzersetzter Salmiak vorhanden, so wird sie braun. Es ist also bei der Methode von Phillips durchaus luftfreies Wasser und ein Ueberschuſs von Kali nöthig, aber wenn die Zersetzung vor sich gegangen, eine fernere Verhinderung des Luftzutritts überflüssig, denn nachdem die Lösung 8 Tage an der Luft gestanden, hatte sie sich äuſserlich nicht verändert, und gab mit Säuren und Kaliumeisencyanür einen rein grünen Niederschlag. Aus den angeführten Erscheinungen geht demnach Folgendes hervor.

Das Cobaltoxydul tritt mit dem Wasser in eine sehr feste Verbindung, kann sich aber alsdann nicht mehr mit Ammoniak oder Sauerstoff verbinden, wenn nicht noch andere Verwandtschaftskräfte darauf einwirken; ferner nimmt es in dem wasserfreien Zustande Sauerstoff willig auf und verhält sich in Ammoniak solubel, oxydirt sich aber, einmal an Ammoniak gebunden, durchaus nicht höher, wenn nicht die Gegenwart von einer Säure die Bildung eines Doppelsalzes möglich macht.

Diese Eigenschaften erklären alle genannten Erscheinungen, bis auf das Auftreten des blauen und grünen Körpers,

bei Behandlung mit Kali, deren näherer Untersuchung wir zuerst die Analyse des Oxydulhydrats voranschicken wollen. Das Wasser desselben wurde durch Glühen in einem Glaskölbchen ausgetrieben und, an Chlorcalcium gebunden, gewogen. 0,277 Grm. Substanz gaben 0,054 Grm. Wasser und hinterließen 0,222 Grm. grünes Oxydul; bei einem zweiten Versuch wurden aus 0,554 Grm. Substanz 0,106 Grm. Wasser und 0,447 Grm. Oxydul erhalten. Die Zusammensetzung ist demnach $\dot{Co}\dot{\dot{H}}$, und beträgt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
1 At. Oxydul	80,656	80,144	80,685
1 At. Wasser	19,344	19,494	19,133
	100,000	99,638	99,818

Da der Niederschlag, der in der Siedhitze mit kohlensaurem Kali erhalten wird, dem von kaustischem Kali sehr ähnlich sieht, und Setterborg blos den aus doppeltkohlensaurem Kali erhaltenen untersuchte, so unterwarf ich den aus einfachkohlensaurem Kali erhaltenen Niederschlag einer quantitativen Bestimmung. Die Methode war dieselbe wie bei dem Hydrat, nur daſs das Chlorcalciumröhrchen mit einem Gasmesser verbunden wurde, um die Kohlensäure darin zu messen. Es wurde dabei folgende procentische Zusammensetzung erhalten, die mit den Zahlen von Setterborg so nahe übereinstimmt, daſs ich eine zweite Bestimmung für unnöthig hielt:

	Berechnet.	Setterborg.	Gefunden.
5 At. Cobaltoxydul	70,046	70,41	70,112
2 At. Kohlensäure	16,515	16,23	16,123
4 At. Wasser	13,439	13,36	13,510

Es ist sonderbar, daſs das Cobaltoxydul mit der Kohlensäure und dem Wasser eine solche Verbindung eingeht. Wenn sich das Cobalt um 1/6 vermehren würde, so erhielten wir eine sehr wahrscheinliche Zusammensetzung, da jedoch ein

solcher Beobachtungsfehler nicht gut zu machen ist, so sind wir gezwungen, die angeführte anzunehmen. Wenn doppelt-kohlensaures Kali zum Fällen verwendet wird, so entsteht ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag von rosenrother Farbe, der Kali in seiner Mischung hat, und in der Siedhitze sich so zersetzt, daſs er das untersuchte basische Carbonat ausscheidet.

b. *Der blaue, grüne und gelbe Körper.* — In dem Vorhergehenden haben wir das Verhalten der Cobaltoxydulsalze gegen das kaustische Kali betrachtet, nun wollen wir die Wirkung des ätzenden Ammoniaks auf dieselben kennen lernen. Am besten ist es, das salpetersaure Cobaltoxydul zu diesem Zwecke anzuwenden, weil aus diesem die Base so vollständig ausgefällt wird, daſs die Flüssigkeit nach der Neutralisation ganz ungefärbt erscheint, was bei den andern Säuren, wegen der Entstehung der bekannten Doppelsalze, nicht der Fall ist.

Wird nun die Lösung von salpetersaurem Cobaltoxydul mit überschüssigem Ammoniak gefällt, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher bald anfängt in das Grüne überzugehen, und wenn er eine grasgrüne Farbe erlangt hat, sich nicht ferner verändert, aber ständig sich vermindert, weil es von dem Ammoniak der überstehenden Flüssigkeit aufgenommen wird. War das angewandte Cobaltnitrat neutral, so wird der Niederschlag durch die fortwährende Einwirkung der in der Flüssigkeit enthaltenen Bestandtheile nur theilweise aufgenommen, aber der zurückbleibende grüngefärbte Theil kann mehrere Wochen in dieser Flüssigkeit stehen, ohne eine Farbenveränderung zu erleiden. Wird er gesammelt und ausgewaschen, so nehmen die obern Schichten bei Luftzutritt sehr schnell eine gelbe Farbe an, und nur durch wiederholtes Schütteln mit ausgekochtem Wasser und schnelles Pressen

zwischen Papier kann es ohne sich gelb zu färben getrocknet werden.

Wird die Auflösung des salpetersauren Cobaltoxyduls durch Kochen von Luft befreit, bevor ihr das Ammoniak zugesetzt wird, und alsdann sorgfältig verstopft, so hält sich der blaue Niederschlag ganz unverändert, fängt aber von der geringsten Menge zutretender Luft an, seine Farbe in das Grüne umzuändern. Seine Empfindlichkeit ist so grofs, dafs bei allen Bemühungen denselben zu sammeln, es nie gelang, ihn nur einigermafsen blau zu erhalten. Findet die Einwirkung des Ammoniaks auf das luftfreie salpetersaure Cobalt in der Wärme und bei Ausschlufs der Luft statt, so geht nach einigen Stunden das schöne Blau in ein eben so reines Rosenroth über. Da der blaue Niederschlag nicht zu sammeln möglich war, so untersuchte ich vorerst den grünen, er trocknete unter dem Exsiccator zu einem grasgrünen, nicht hygroscopischen Pulver ein, gab bei dem Erhitzen Wasser aus, und nahm eine dunkle Farbe an. Mit Salpeter- oder Essigsäure schied er bei seiner Auflösung braune Flocken aus, welche sich erst durch Erhitzung in den Säuren lösten. Durch Kochen mit kaustischem Kali wurde seine Farbe in braun umgeändert, ohne dafs die geringste Ammoniakentwickelung dabei wahrzunehmen ist. Von Kleesäure wurde er in das rosenrothe Oxydulsalz verwandelt, und gab dabei nur eine Spur von grüner Flüssigkeit, was auf eine äufserst geringe Menge einer höhern Oxydationsstufe hindeutet, die grüne Farbe entsteht nämlich durch Bildung eines kleesauren Cobaltoxyduloxyd, welches wir später als ein stark grüngefärbtes, sehr auflösliches Salz kennen lernen werden.

Um die quantitative Zusammensetzung des grünen Oxyds zu erfahren, wurde dasselbe in einem Glaskölbchen, welches durch ein Chlorcalciumröhrchen mit dem Gasmesser in Verbindung stand, geglüht. Die Menge des erhaltenen Gases war

jedoch bei einigen Versuchen so groſs, daſs sie unmöglich ihre Quelle in dem geringen Sauerstoffüberschuſs haben konnte, und die matte Oberfläche des Quecksilbers verrieth die Gegenwart von Salpetersäure. Um ihr Vorhandenseyn durch einen Versuch nachzuweisen, wurde das grüne Oxyd mit kaustischem Kali gekocht, das Filtrat mit Essigsäure gesättigt, und verdampft, wobei sich prismatische Krystalle von Salpeter absetzten. Da diese Erscheinung auf die Gegenwart eines basischen Salzes hindeutet, so stellte ich vergleichende Versuche mit phosphorsaurem und schwefelsaurem Cobaltoxydul an, wobei sich ergab, daſs die blauen, mit Aetzammoniak erhaltenen, an der Luft sich schnell grünenden Präcipitate durch sorgfältiges Auswaschen sich keineswegs von Schwefelsäure und Phosphorsäure befreien lieſsen, und in Salpetersäure gelöst, mit Silber und Barytnitrat copiöse Niederschläge von phosphorsaurem Silber und schwefelsaurem Baryt lieferten.

Hieraus ist zu vermuthen, daſs die blauen Präcipitate basische Salze, die grünen aber dieselben Körper sind, deren Farbe durch höhere Oxydation eines Theils davon verändert worden. Um den Sauerstoff, welchen das Oxydul noch aufgenommen, zu bestimmen, bediente ich mich der Kleesäure, die ich mit dem zu untersuchenden grünen Körper in ein Glaskölbchen brachte, welches durch ein Korkstöpfchen mit der Röhre des Gasmessers verbunden wurde. Das Gemenge in dem Kölbchen ward, nachdem es mit Wasser stark befeuchtet war, so lange mit einer Lampe erhitzt, bis keine Gasentbindung mehr statt fand, und alles in rosenrothes Oxalat verwandelt war. Aus der erhaltenen Kohlensäure wurde der Sauerstoff berechnet, und gab in zwei Versuchen 0,513 und 0,502 Proc. Sauerstoff, was eine so geringe Menge ist, daſs keine eigene Oxydationsstufe anzunehmen ist. Zur Bestimmung des Cobaltoxyduls wurde der grüne Körper in einem

Platintiegel so lange geglüht, bis das durch die Salpetersäure entstandene Oxyd zu Oxydul reducirt war. Die Salpetersäure wurde an kaustischen Baryt gebunden, der freie Baryt durch Kohlensäure entfernt, und das erhaltene Barytnitrat durch Schwefelsäure zersetzt. 0,873 Grm. Substanz gaben 0,606 Grm. Oxydul, was 69,415 Proc. entspricht, und 0,800 Grm. gaben 0,285 Grm. Schwerspath = 16,500 Proc. Salpetersäure.

Bei einem zweiten Versuche lieferten 0,438 Grm. Substanz 0,303 Grm. Oxydul = 69,178 Proc., und 0,398 Grm. Substanz 0,143 Grm. Schwerspath = 16,582 Proc. Salpetersäure. Das Wasser wurde aus dem Verlust bestimmt, und vernachlässigen wir nun den überschüssigen Sauerstoffgehalt ganz, so erhalten wir folgende Zusammensetzung $\dot{Co}\ddot{\bar{N}} + 5\dot{Co}\bar{H}$.

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
6 At. Cobaltoxydul	69,422	69,415	69,178
1 At. Salpetersäure	16,703	16,500	16,582
5 At. Wasser	13,875	14,085	14,240

Da es mir sehr erwünscht gewesen wäre, den blauen Niederschlag vor seiner Farbenveränderung trocken zu erhalten, und ich gefunden hatte, daſs durch Einwirken des kaustischen Kali's auf das Oxyduloxalat sich ein blauer Körper erzeuge, dessen Farbe von gröſserer Dauer zu seyn schien, so versuchte ich diese Darstellung. Es wurde feinzertheiltes und in Wasser suspendirtes kleesaures Cobaltoxydul mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, bis das Kali stark basisch reagirte; dabei verwandelte sich das oxalsaure Salz in den blauen Körper, welcher sich jedoch bei gelinder Erwärmung plötzlich in roth umänderte. Es ist also zur Darstellung ausgekochtes Wasser zu nehmen, was wieder vollkommen erkaltet ist, weil sonst die blaue Farbe sogleich nach ihrem Auftreten wieder verschwindet. Der Niederschlag wurde mit ausgekochtem Wasser mehrmals geschüttelt, dasselbe durch Abgieſsen wieder davon getrennt, und alsdann zwischen Lösch-

papier stark geprefst. Es gelang dadurch eine blaue Masse zu erhalten, deren Farbe jedoch bei dem Trocknen unter der Glocke einer Luftpumpe, deren Barometer bis auf 2 Linien heruntergebracht war, in das Blaugrüne überging. Dieser Körper enthielt kein Kali mehr, denn nach dem Glühen mit Wasser gekocht reagirte dasselbe nicht alkalisch, aber ein bedeutender Kleesäuregehalt ergab sich durch seine vollständige Zersetzung mit Alkali. Da dieses basische Oxalat seiner Zusammensetzung nach bei dem Glühen in Metall, Oxydul, Wasser und Kohlensäure zerfallen mufs, so gab dieses ein bequemes Mittel zu seiner Analyse.

0,207 Grm. Substanz lieferten bei 13° Cels. und 332 Bar. 30,5 Cubc. Kohlensäure = 22,125 Proc. Kleesäure und hinterliefsen in dem Glaskölbchen 0,130 Grm. eines Gemenges von Metall und Oxydul. Berechnen wir aus dem Volumen der Kohlensäure den Sauerstoff, welchen sie dem Cobaltoxydul entrifs und der ¼ ihres Rauminhalts beträgt, auf das Gewicht und fügen dies dem Rückstande bei, so erhalten wir das Cobaltoxydul wieder hergestellt, und es beträgt 67,632 Proc.

Bei einem zweiten Versuche wurden folgende Zahlen erhalten: 0,415 Grm. Substanz lieferten 60 Cubc. Gas = 22,024 Proc. Kleesäure und 0,260 Grm. Rückstand = 67,469 Proc. Cobaltoxydul. Das Wasser ergab sich aus dem Verlust.

Das Salz ist also ein zweifach basisches Cobaltoxyduloxalat = $\dot{C}o\,\ddot{C} + 2\,\dot{C}o\,\dot{H}$ und seine Zusammensetzung folgende:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
3 At. Cobaltoxydul	67,487	67,632	67,469
1 At. Kleesäure	21,723	22,125	22,024
2 At. Wasser	10,790	10,243	10,507
	100,000		

Bei der Bereitung des grünen Körpers haben wir erfahren, dafs die Farbe desselben auf der Oberfläche geneigt ist, in das Gelbe überzugehen, und dafs diese Erscheinung

an die Gegenwart der Luft geknüpft ist. Um diesen Vorgang zu verfolgen wurde derselbe, in Wasser suspendirt, an die Luft gestellt. Die Veränderung seiner Farbe ging langsam von oben nach unten vor, und es waren einige Wochen nothwendig, bis seine Farbe gleichförmig erschien; die Flüssigkeit hatte sich roth gefärbt und verhielt sich als eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Cobalt. Der gelbe Körper behielt bei dem Trocknen seine Farbe unverändert bei, enthielt aber noch etwas Salpetersäure in seiner Mischung, welche ihm so hartnäckig anhing, dafs sie bei einer zweiten Probe, die über einen Monat an der Luft gestanden, sich durch kochendes Waschwasser nicht vollständig entfernen liefs. Kalte Kalilösung veränderte ihn nicht, heifse wandelte seine Farbe in braun um. Da wegen der Gegenwart der Salpetersäure der Körper, wenn er als Hydrat einer intermediären Oxydationsstufe betrachtet werden soll, eine genaue Analyse nicht erlaubt, so bestimmte ich blos das relative Verhältnifs des hinzugetretenen Sauerstoffs und des Cobaltoxyduls. — Der Sauerstoff wurde aus der Kohlensäure, welche durch Behandlung mit Kleesäure erhalten wurde, bestimmt, das Cobalt aus dem Oxalate. Es lieferte eine Quantität, welche 0,505 Grm. kleesaures Cobaltoxydul gab = 14 Cubc. Kohlensäure bei 14° Cels. und 334 Bar. Es müfste also, wenn keine Salpetersäure mehr vorhanden wäre, das vermuthete intermediäre Oxyd aus 97,762 Proc. Oxydul und 2,238 Proc. Sauerstoff bestehen. Berechnen wir, wieviel auf diese Menge Sauerstoff Oxydul in einer Verbindung von 1 At. Oxyd und 6 Oxydul kommen würde, so erhalten wir nur 83,966 Proc. Oxydul, also weniger, als bei der Analyse. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Natur hier eine solche Zwischenstufe durch Zersetzung des basischen Salzes zu bilden beabsichtigte, und der Ueberschufs von Oxydul durch die Salpetersäure fixirt ist. Da jedoch während einem Monat die Zersetzung des basischen

Salzes noch nicht vollständig geschah, so unterliefs ich für jetzt fortgesetzte Versuche zu seiner Darstellung.

Betrachten wir nun die Reihe von Erscheinungen, welche durch die Einwirkung der kaustischen Alkalien auf die Salze des Cobaltoxyduls hervortreten, so ergeben sich folgende Resultate.

Das Cobaltoxydul hat die Neigung basische Salze zu bilden, die eine himmelblaue Farbe mit einander gemein haben, und deren Entstehen durch die gröfsere oder geringere Affinität der beiden in Conflict kommenden Basen und durch den Grad der Temperatur, wobei es geschieht, bedingt wird. Kommt nämlich Kali in Wechselwirkung mit einem auflöslichen Cobaltsalz, salpeter-, salz- oder schwefelsaurem, so, entsteht zuerst die blaue basische Verbindung, deren fernere Zersetzung so viel Zeit bedarf, dafs wir ihr Auftreten deutlich wahrnehmen können, was aber bei erhöhter Temperatur nicht mehr der Fall ist.

Wählen wir statt den genannten Säuren die Kleesäure, die eine ausgezeichnet starke Verwandtschaft zu zwei Oxydationsstufen des Cobalts besitzt, so ist es dem Kali, selbst wenn es in starkem Ueberschufs vorhanden ist, nur möglich, zwei Drittel der Säure zu entziehen, und es bedarf der Erhitzung, um sich auch des letzten Drittels zu bemächtigen. Aehnlich wie das Kali in letzterem Falle verhält sich das schwächere Ammoniak auch gegen die leichter zerlegbaren Salze, und es ist zu einer vollständigen Zersetzung durch dasselbe eine fortwährende Erhitzung nothwendig. Diese basischen Salze scheinen die Eigenschaft des reinen Hydrats, sich an der Luft unverändert zu halten, nicht zu theilen, sondern durch den Sauerstoff derselben, unter Ausstofsung des neutralen Oxydulsalzes, sich höher zu oxydiren. Es stellt sich hier aber die Frage, ob die grüne Farbe einem eigenthümlichen interme-

diären Oxyde angehört, was mir sehr unwahrscheinlich ist, weil der blaue Körper, der Luft ausgesetzt, einen beständigen Uebergang von Farbennüancen, welche zwischen blau, grün und gelb liegen, darbietet, und die hinzugetretene Sauerstoffmenge so gering ist, daſs eine etwaige Formel alle Wahrscheinlichkeit verlöre. Wahrscheinlicher ist die Existenz eines Oxyduloxydes in dem gelben Körper, der in veränderlichen Verhältnissen mit dem basischen Salze vermengt, demselben seinen Sauerstoffüberschuſs, so wie auch durch Mischung von blau und gelb die grüne Farbe ertheile. Bei dem Eisen lehrte uns Mosander eine Zwischenstufe von der oben angeführten Zusammensetzung kennen, welche jedoch nur auf trocknem Wege erhalten wird. Da nun das Eisen in seinen Verbindungsverhältnissen so viele Analogie mit dem Cobalt besitzt, auch einen ähnlichen Farbenwechsel seiner Präcipitate durch Kali bei Einwirkung der Luft darbietet, so wäre möglich, daſs eine dieser Farben dem Hydrate des genannten Oxyduloxydes angehörte.

c. *Oxyduloxyde.* Bei einem Versuch, durch Erhitzen des metallischen Cobalts das besprochene Oxyd auf trocknem Wege zu erhalten, gaben einige Proben eine Zusammensetzung, welche für dasselbe eine zu groſse, aber für ein Oxyduloxyd aus gleichen Atomen eine zu geringe Menge Sauerstoff enthielt. Im Zweifel, ob einige Theilchen des Metalls wegen Mangel an Contact unverbrannt geblieben wären, stellte ich zur näheren Erforschung dieses Verhaltens folgende Versuche an.

Das subtilste Pulver von Cobaltoxydulhydrat wurde in einem offenen Platinschälchen erhitzt, es verwandelte sich dabei in ein zartes sammtschwarzes Pulver, welches unter Umrühren mit einem Glasstäbchen, an dem nicht das mindeste adhärirte, so lange rothgeglüht wurde, bis bei wiederholten Wägungen keine Gewichtsveränderung mehr wahrgenommen

werden konnte. Da durch das entweichende Wasser das Cobaltoxydul sehr aufgelockert wird, so ist nicht zu erwarten, daſs die Oxydation wegen Mangel an Berührungspunkten nicht weiter fortgeschritten sey.

Einen zweiten Versuch stellte ich mit metallischem Cobalt auf folgende Weise an: Es wurde in ein abtarirtes Glaskügelchen Cobaltoxydul gebracht, bei der gelindesten Wärme durch Wasserstoffgas reducirt, und nachdem es unter demselben vollkommen erkaltet war, sein Gewicht bestimmt, dann in derselben Kugel unter einem Strome von atmosphärischer Luft verbrannt, und wiederholt gewogen.

Bei einem dritten Versuch wurde das aus dem Hydrat erhaltene Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt und das Wasser gewogen. 0,536 Grm. Oxydulhydrat gab 0,446 Grm. schwarzes Oxyd, was 23,766 Proc. mehr wiegt, als das aus dem Hydrat berechnete Metall. 1,212 Grm. Metall nahmen durch Verbrennung bis auf 1,601 Grm. zu, und 0,800 Grm. schwarzes Oxyd gab 0,605 Grm. Metall und 0,217 Grm. Wasser. Berechnen wir die Formel $\dot{Co}^4 \ddot{Co}$ auf hundert, so erhalten wir zur Vergleichung folgende Zahlenreihe:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
7 At. Sauerstoff	24,023	23,766	24,297	24,112
6 At. Cobalt	75,977	76,133	75,702	75,625
	100,000	99,899	99,999	99,737

Wird das Oxyd der schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, so erhalten wir einen, seinen äuſseren Beschaffenheiten nach dem vorhergehenden sehr ähnlichen Körper, jedoch von veränderter Zusammensetzung. Bei geringerer Hitze kann er aus dem Hydrate des Oxyds erhalten werden, welches Wasser und Sauerstoff unter der Glühhitze fahren läſst. Zur Analyse genannter Körper wurde die Reduction mit Wasserstoff angewandt, weil der Aggregatzustand auf trocknem Wege erhaltener Körper die Anwendung der Kleesäure erschwert.

0,631 Grm. Substanz gab 0,186 Grm. Wasser und 0,461 Grm. Metall. 1,260 Grm. Substanz gab 0,376 Grm. Wasser und 0,924 Grm. Metall.

Der Körper besteht demnach aus gleichen Atomen Oxyd und Oxydul $\dot{C}o\ddot{\bar{C}}o$.

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II. *)
3 At. Cobalt	73,457	73,058	73,333
4 At. Sauerstoff	26,543	26,307	26,507
	100,000	99,365	99,840

Diese Oxydationsstufe bildet mit der Kleesäure ein Salz von sehr interessanten Eigenschaften, die wir nun näher untersuchen wollen. Um sein Verhalten gegen Säuren kennen zu lernen, hatte ich den Niederschlag, welchen man durch chlorigsaure Alkalien aus den Cobaltlösungen erhält, unter andern auch mit Kleesäure behandelt, und dabei eine grüne Auflösung erhalten. Diese Erscheinung zu verfolgen, brachte ich eine Portion von noch feuchtem Oxydhydrate in ein Kölbchen und übergofs es mit einer concentrirten Solution von Kleesäure. Die Säure fing schon in der Kälte darauf zu wirken an, die Masse gerieth in Bewegung, es entstand unter Entwickelung von einem Gasstrom, welcher in Kalkwasser einen copiösen Präcipitat hervorbrachte und von kaustischem Kali verschluckt wurde, eine stark gefärbte grüne Flüssigkeit und ein rosenrother Bodensatz. Die grüne Flüssigkeit wurde abfiltrirt und gekocht, wobei sich abermals Kohlensäure entwickelte, und die sich unter Absetzen desselben rothen Pulvers entfärbte. Es war nicht möglich die Auflösung des Oxydhydrats so zu bewerkstelligen, dafs sich gar kein kleesaures Cobaltoxydul während der Lösung ausgeschieden hätte, am besten gelang es noch, wenn die Kleesäure kalt gehalten und

*) Diese Oxydationsstufe ist von Hefs (Poggend. XXV. 302) schon beschrieben worden. D. R.

in groſsem Ueberschusse angewendet wurde. Die Menge der Kohlensäure, die sich bei der Lösung entwickelte, war viel gröſser, als daſs sie sich durch die Reduction des sich ausscheidenden Oxyduloxalats allein erklären lieſse, wodurch es wahrscheinlich erschien, daſs die grüne Flüssigkeit das Oxyd schon im theilweise reducirten Zustande enthalten müsse. Der Grund aber, warum sich ein Theil immer zu Oxydul reducirt, ist nicht gut anders einzusehen, als daſs durch die heftige Reaction so viel Wärme erzeugt werde, als zur theilweisen Zersetzung des neugebildeten und, wie wir sehen werden, sehr leicht zersetzbaren Körpers erforderlich ist. Um die Sauerstoffmenge der Base des Salzes kennen zu lernen, wurde eine concentrirte Lösung davon in einem Kölbchen durch Kochen zersetzt, und die Kohlensäure in einem Gasmesser aufgefangen.

Die aus der Kohlensäure erhaltene Menge Kleesäure betrug 0,409 Grm., die aus dem Oxalate 1,224 Grm., es verhält sich also die erste zu der letzteren wie 1 zu 2,99, das ist nahe wie 1 zu 3, was dem Sauerstoffverhältniſs proportional ist.

Berechnen wir den Sauerstoff aus dem Oxyduloxalate nebst dem aus der Kohlensäure, und das Oxyduloxyd aus dem ersteren, so erhalten wir folgende Zusammensetzung: $\dot{Co}\ddot{C} + \dddot{Co}\ddot{C}^3$, was in 100 Theilen beträgt:

	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Cobaltoxyduloxyd	45,201	45,384
4 At. Kleesäure	54,799	54,612
	100,000	99,996

Um das Salz in Krystallen zu erhalten, dampfte ich es bei einer Temperatur unter 50° ab, aber schon dadurch wurde es, wiewohl sehr langsam, zersetzt, was auch geschah, wenn eine Lösung davon dem Lichte ausgesetzt wird. In dem letzteren Falle setzt sich das kleesaure Cobaltoxydul in kleinen

Kryställchen daraus ab, was jedoch so langsam geschieht, daſs mehrere Monate dazu nothwendig sind. Wurde die Lösung in dünnen Schichten unter den Exsiccator gesetzt, so krystallisirte das Salz in dunkelgrünen seidenglänzenden Nadeln, welche in Wasser sehr leicht solubel sind, ohne jedoch zu zerflieſsen. Ihre Auflösung ist von schöner, so intensiv grüner Farbe, daſs sie die Nickelsalze hierin bei weitem übertrifft, und dem mangansauren Kali gleich kommt. Die Kleesäure ist darin durch eine sehr bedeutende Affinität gebunden, und kann durch Kalksalze nicht entzogen werden, daher es nicht gelingt durch Chlorcalcium und Kalknitrat das Cobaltoxydul an die respectiven Säuren zu übertragen. Die hauptsächlichsten Reactionen des Salzes sind folgende: durch kaustische Alkalien wird es mit brauner Farbe gefällt; kohlensaures Kali bringt einen grünen Niederschlag hervor, welcher an der Luft in braun übergeht, wahrscheinlich durch Verlust von Kohlensäure; kaustisches Ammoniak gibt blos in der concentrirten Salzlösung einen braunen Niederschlag, in der verdünnten gar keinen; Kaliumeisencyanür bringt nur langsam, am besten in der sauren Lösung, einen blauen, dem Berlinerblau ähnlichen, Niederschlag hervor. Kohlensaurer Kalk und Baryterde wirken nicht zersetzend darauf ein, so daſs sie benutzt wurden, um die freie Kleesäure zu entfernen. Schwefelwasserstoff wirkt nur sehr langsam zersetzend darauf ein, und Cyankalium erzeugt sogleich einen ganz weiſsen Niederschlag, welcher wahrscheinlich eine entsprechende Cyanverbindung darstellt.

Mit kleesaurem Ammoniak und kleesaurem Kali bildet es krystallisirbare Doppelsalze, welche sehr leicht auflöslich sind, und so kleine Kryställchen liefern, daſs sie keine Bestimmung zulassen. Die Solution des Kalidoppelsalzes muſs noch schneller, als das Salz selbst, zur Trockne gebracht

werden, weil es die Neigung hat in ein basisches Oxyduldoppelsalz und Kohlensäure zu zerfallen.

Das oben erwähnte Salz erhielt ich bei einem Versuch, größere Krystalle des grünen Kalidoppelsalzes zu erhalten. Es wurde nämlich eine bedeutende Menge der grünen Solution über Schwefelsäure unter den Recipienten einer Luftpumpe gesetzt, nach einigen Stunden aber war das Barometer gestiegen, weil das Salz Kohlensäure ausgegeben hatte. Diese langsame Entwickelung von Kohlensäure dauerte mehrere Tage fort, und die Flüssigkeit setzte schöne, rhombische Krystalle von rosenrother Farbe ab. Diese Krystalle waren in Wasser unlöslich, wurden bei dem Glühen vorübergehend blau, mit Hinterlassung von kohlensaurem Kali und Cobaltmetall. Wurde kleesaures Cobalt mit kleesaurem Kali gekocht, so schieden sich Krystalle desselben Körpers ab, aber kleesaures Nickel bildet unter denselben Umständen ein hellgrünes, leichtlösliches neutrales Doppelsalz.

Es ist auffallend, daſs gerade ein Körper von so reducirenden Eigenschaften, wie die Kleesäure, mit diesem Oxyduloxyd eine so charakteristische Verbindung eingeht, während andere Säuren an ihrer Stelle weit schneller in Oxydulsalze übergehen.

Ich prüfte vergleichungsweise das Verhalten der höheren Oxydationsstufen des Bleies, Mangans und Nickels, das Bleisuperoxyd wurde sehr heftig angegriffen, und schon in der Kälte schnell und vollständig reducirt, das Hydrat des Nickelhyperoxyds verhielt sich eben so, welches sogleich in ein grünes Pulver verwandelt wurde. Das Hydrat des Manganhyperoxyds löste sich, unter Entbindung von Kohlensäure, leicht in Kleesäure auf, aber die Solution hielt sich nur wenige Minuten unverändert, fuhr fort Kohlensäure zu entbinden, setzte kleesaures Manganoxydul ab, und enthielt nur noch so

viel Mangan in ihrer Lösung, als der Solubilität des Oxydulsalzes entsprach.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Cobalts gegen die Kleesäure gibt ein sehr einfaches Mittel ab, sich das Cobalt in ganz reinem Zustande zu verschaffen; man hat zu diesem Behufe nur nöthig, das beliebige Cobalterz in irgend einer Säure zu lösen, mit chlorigsaurem Natron zu fällen, den Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Kleesäure zu schütteln, und das Filtrat durch Aufkochen zu zersetzen. Es ist klar, daſs das Cobalt auf diesem Wege von allen Basen, wie auch die Solubilität ihrer Oxalate immerhin seyn mag, getrennt werden kann, da durch die Erwärmung die in der Lösung befindlichen Salze noch leichter löslich werden, und die unlöslichen schon früher zurückgeblieben sind. Das Mangan z. B. bleibt theils ungelöst, mit etwas kleesaurem Cobalt verbunden, theils befindet es sich nach dem Kochen in der Flüssigkeit. An beiden Orten lieſs es sich durch den Versuch nachweisen, aber in dem kleesauren Cobaltoxydul war keine Spur davon anzutreffen.

Könnte man das Cobaltoxydhydrat in der Kleesäure ohne allen Rückstand lösen, so würde dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Scheidung des Nickels, welche nichts zu wünschen übrig läſst, liefern, was aber leider nicht der Fall ist.

(*Die Fortsetzung folgt im nächsten Heft.*)

Zusammensetzung und Mischungsgewicht der Sylvinsäure;

von

Herrmann Trommsdorff.

Die Colophon- und Terpenthin-Sorten sind nach Unverdorben's Analysen zusammengesetzt aus mehreren, in ihren Eigenschaften zum Theil sehr abweichenden, Harzen. Zwei derselben, die die Hauptmasse jener Harzgemenge ausmachen, sind von ihm ausführlich untersucht, und mit den Namen Pininsäure und Sylvinsäure belegt worden. Aus den Analysen Sell's und Blanchet's, die die Isomerie der zwei verschiedenen das Terpenthinöl constituirenden Oele beweisen, ferner das Colophonium, ein Gemenge obiger beiden Säuren, als das Oxyd des Oels erkennen lassen, folgte, daſs diese Säuren selbst als isomer, und als die Oxyde jener Oele betrachtet werden müssen. Analysen der einzelnen Säuren wurden bis jetzt noch nicht unternommen, und dies bewog mich, die Sylvinsäure, die sich ihrer Krystallisationsfähigkeit wegen leichter als die anderen Harze in reinem Zustande darstellen läſst, zum Gegenstand einer Elementaranalyse zu wählen.

Die Darstellung der Säure geschah mit einigen Abänderungen nach Unverdorben's Angabe. Gepulvertes käufliches Colophon wurde mit 60procentigem Weingeist angerieben, so lange, bis es sich gänzlich in demselben zertheilt hatte. Aus der entstandenen trüben Flüssigkeit setzte sich nach einiger Zeit die unreine Sylvinsäure als gelbe Flocken ab, die von der darüberstehenden braunen Flüssigkeit getrennt und noch einigemal mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen wurde. Diese noch sehr unreine Säure wurde in heiſsem 80procentigen Weingeist gelöst, und der siedendheiſsen Auf-

lösung so viel Wasser zugesetzt, dafs sich ein Theil des Harzes ausschied. Es sank in Gestalt brauner Tropfen zu Boden, während die darüberstehende Flüssigkeit weit heller erschien, und noch heifs vom niedergefallenen Harze getrennt, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Man trennte die noch gelb gefärbten Krystalle von der Mutterlauge, löste sie wieder in 80procentigem Alkohol, schlug abermals einen Theil des Harzes mit Wasser nieder, und liefs aus der vom Harze abgegossenen Flüssigkeit die Sylvinsäure krystallisiren. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, mufs man diese Operation noch ein- oder zweimal wiederholen. — Das die Sylvinsäure im käuflichen Colophon verunreinigende braune Harz scheidet sich nämlich früher aus, als die Sylvinsäure selbst, und läfst sich auf obige Weise am leichtesten von letzterer trennen. Es fällt jedoch stets ein Theil Sylvinsäure zugleich mit dem Harz nieder. — Durch blofses Umkrystallisiren kann man die Säure nur dann rein erhalten, wenn man die sich zuerst ausscheidenden unreinern Krystalle von den später erscheinenden trennt.

Aus einer nicht zu concentrirten heifsen Auflösung krystallisirt die Sylvinsäure beim Erkalten in grofsen, zu Büscheln vereinigten rhombischen Tafeln, die meistens so dünn sind, dafs sich die Seitenflächen nicht deutlich erkennen lassen. Nach Unverdorben sind es vierseitige rhombische mit vier Flächen zugespitzte Prismen. Sie schmelzen bei + 122° R., werden aber erst in etwas höherer Temperatur vollkommen flüssig. Waren sie bei + 80° R. gut ausgetrocknet, so erleiden sie durch's Schmelzen keinen Gewichtsverlust. — Die Analyse wurde im Liebig'schen Apparate vorgenommen. Zur möglichst genauen Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Verbrennungsröhre, nachdem sie mit der Substanz und dem frisch ausgeglühten noch warmen Kupferoxyd gefüllt war, noch mittelst der Luftpumpe evacuirt.

Analyse 1. 0,722 Grm. krystallisirte bei + 80° R. getrocknete Säure gab 2,080 Grm. Kohlensäure und 0,638 Grm. Wasser.

Analyse 2. 0,664 Grm. geschmolzene Sylvinsäure gab 1,921 Grm. Kohlensäure und 0,585 Grm. Wasser.

Analyse 3. 0,629 Grm. geschmolzene Säure gab 0,557 Grm. Wasser. (Der Kohlenstoff fiel eines Fehlers in der Analyse wegen unrichtig aus.)

Nach diesen Analysen ist die Sylvinsäure zusammengesetzt aus:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.
Kohlenstoff	79,659	79,996	
Wasserstoff	9,818	9,789	9,839
Sauerstoff	10,522	10,215	
	100,000	100,000	

Der Analyse entsprechen folgende Atome:

Atome.			Aus den Atomen berechnete Analyse.
Kohlenstoff	10	= 764,370	= 79,790
Wasserstoff	15	= 93,598	= 9,770
Sauerstoff	1	= 100,000	= 10,440
		957,967	100,000

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität diente das Kupfersalz. Wird essigsaures Kupferoxyd, in 60procentigem Weingeist gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Sylvinsäure versetzt, so jedoch, daſs essigsaures Kupferoxyd im Ueberschuſs bleibt *), so entsteht ein hellblauer voluminöser Nie-

*) Bringt man weingeistige Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Pininsäure in dem Verhältniſs zusammen, daſs von letzterer ein Ueberschuſs bleibt, so vereinigt sich der hellblaue Niederschlag nach einiger Zeit (in der Wärme sogleich) zu einer schweren smaragdgrünen Masse, während die abfiltrirte Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanür keine Spur von Kupfer ver-

derschlag von sylvinsaurem Kupferoxyd. Er wurde mit Wasser ausgesüfst, bis die abfiltrirte Flüssigkeit keine Reaction mit Kaliumeisencyanür hervorbrachte, auf einem Filter gesammelt, getrocknet, und zuletzt im Liebig'schen Apparat bei +80° R. so lange einem Strom durch Chlorcalcium entwässerter Luft ausgesetzt, bis sich kein Gewichtsverlust mehr wahrnehmen liefs. — Die Verbindung wurde in einem tarirten Porcellantiegel verbrannt, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, ausgeglüht, und der Tiegel, nachdem er unter einer Glocke über concentr. Schwefelsäure erkaltet, gewogen.

Analyse 1. 0,303 Grm. sylvinsaures Kupferoxyd gaben 0,034 Grm. Oxyd.

Analyse 2. 0,161 Grm. sylvinsaures Kupferoxyd gaben 0,018 Grm. Oxyd.

Analyse 3. 0,613 Grm. sylvinsaures Kupferoxyd gaben 0,072 Grm. Oxyd.

Nach diesen Analysen ist die Verbindung zusammengesetzt aus:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.	Mittel der 3 Analysen.
Kupferoxyd	11,221	11,180	11,744	11,382
Sylvinsäure	88,779	88,820	88,256	88,618
	100,000	100,000	100,000	100,000

Das Mischungsgewicht der Sylvinsäure aus dem Mittel der drei Analysen berechnet, ist = 3859,40. Da diese Zahl ziemlich genau das Vierfache des aus oben angegebenen Atomen

räth. Diese grüne Masse ist, ohnstreitig in Folge des veränderten Aggregatzustandes, weit schwerer in Alkohol löslich als der blaue Niederschlag, scheidet sich aber aus einer heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten wieder in blauen Flocken ab, und geht auch, mit absolutem Alkohol angerieben, schon in jenen Zustand über. Die Verbindung scheint demnach blos durch mechanisch niedergerissene Pininsäure in jener veränderten Form aufzutreten.

berechneten Mischungsgewichtes ist, so hat man die Sylvinsäure als zusammengesetzt zu betrachten aus:

40 At. Kohlenstoff	= 3057,480
60 At. Wasserstoff	= 374,388
4 At. Sauerstoff	= 400,000
1 At. Sylvinsäure	= 3831,868

und die Kupferverbindung aus:

		in 100 Theilen:
1 At. Kupferoxyd	= 495,695	= 11,454 Kupferoxyd
1 At. Sylvinsäure	= 3831,868	= 88,546 Sylvinsäure
1 At. sylvinsaures Kupferoxyd	= 4327,563	100,000

Die Sättigungscapacität der Sylvinsäure ist daher = 2,61, oder der Sauerstoff der Säure verhält sich zu dem der Base = 4 : 1.

Die Sylvinsäure kann demnach nicht als das Oxyd des Terpenthinöls betrachtet werden, sondern als das Oxyd eines Radicals, das ein Atom Wasserstoff weniger enthält als jenes, und durch die Formel $C_{10} H_{15}$ ausgedrückt wird. Schon Sell und Blanchet erhielten bei ihrer Analyse des Colophons weniger Wasserstoff, als die Rechnung angibt, und schreiben diesen Verlust einer Verunreinigung des zur Analyse verwendeten Colophons bei; ich glaube, dafs allein der Gehalt an Sylvinsäure davon die Ursache ist. Es wird interessant seyn, auch die andern im Colophon vorkommenden Harze ihrer Zusammensetzung nach kennen zu lernen, und zu sehen, welche von diesen sich als Oxyde des Peucyls und Dadyls betrachten lassen. Ich beschäftigte mich bereits mit der Darstellung der Pininsäure und des indifferenten Harzes, von welchem letzteren der venetianische Terpenthin, dessen ich

mich bediente, eine nicht unbedeutende Menge enthält; habe jedoch diese Harze noch nicht in dem zur Analyse erforderlichen Grade von Reinheit erhalten können.

Nachtrag der Redaction.

Herr Trommsdorff hat die Güte gehabt, mir eine kleine Quantität Pininsäure von seltener Schönheit und Reinheit zu übersenden, welche zu der folgenden Analyse benutzt wurde.

0,491 Grm. lieferten 0,434 Wasser und 1,416 Kohlensäure, entsprechend folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	79,7427
Wasserstoff	9,8213
Sauerstoff	10,4359
	100,0000

Diese Zahlen stimmen gänzlich mit Herrn Trommsdorff's Analyse überein.

J. L.

Ueber die Harze;

von

Heinrich Rose.

Die merkwürdigen Erscheinungen der Isomerie sind unter den sogenannten organischen Körpern weit häufiger beobachtet worden, als unter den unorganischen; es scheint auch, daſs man leichter die Gesetze, nach denen sich isomerische Modificationen einer unorganischen Substanz, bei der geringen Zahl der elementaren Atome derselben, bilden können, auf-

finden wird, als dies bei den organischen Substanzen der Fall seyn kann, bei denen die Atomenzahl der elementaren Bestandtheile sehr grofs, und vielleicht noch bedeutender ist, als man sie bis jetzt nach den Analysen annimmt. Es ist indessen auch möglich, dafs gerade diese grofse Atomenzahl der Elemente bei den isomerischen organischen Substanzen zu manchen Aufklärungen über die Gesetze der Isomerie Veranlassung geben kann; in jedem Falle scheinen mir die Untersuchungen der isomerischen organischen Substanzen und ihrer Beziehungen zu anderen Körpern zu den wichtigsten im Felde der organischen Chemie zu gehören.

Zu den interessantesten Arbeiten in dieser Hinsicht gehören unstreitig die Untersuchungen von Blanchet und Sell über die ätherischen Oele *). Sie fanden, dafs eine grofse Menge sauerstofffreier ätherischer Oele dieselbe Zusammensetzung haben, und spätere und gleichzeitige Untersuchungen anderer Chemiker haben die Zahl der ätherischen Oele, welche dieselbe Zusammensetzung haben, noch vermehrt. Nach Blanchet und Sell sind folgende ätherische Oele isomerisch: 1) und 2) die beiden Oele, aus denen das Terpenthinöl besteht, und die von ihnen *Dadyl* und *Peucyl* genannt worden sind; 3) und 4) die beiden Oele, aus denen das Citronenöl besteht, die sie *Citronyl* und *Citryl* nannten. Zu diesen kann man das Terpenthinöl und Citronenöl selbst rechnen, wenn man sie nicht, wie dies wohl wahrscheinlich ist, als Gemenge betrachten will. Nach den Untersuchungen von Blanchet mufs zu diesen Oelen noch gerechnet werden 5) das Oel des Copaivabalsams, 6) und 7) die beiden Oele, aus denen das Wacholderbeerenöl besteht, welches aus un-

*) Poggend. Annalen Bd. XXIX. S. 133. — Diese Annalen Bd. VI. S. 259.

reifen Beeren erhalten worden ist *). Nach Ettling hat ferner noch dieselbe Zusammensetzung 8) das Oel der Gewürznelken **), und 9) das Oel der Baldrianwurzel ***), wenn beide von den Säuren getrennt worden sind, mit denen sie verbunden vorkommun.

Von diesen sind die meisten wenigstens keine Mengungen mehrerer Verbindungen, denn man hat sie mit Chlorwasserstoff zu krystallinischen Substanzen verbunden, von denen einige häufig untersucht worden sind. Aber ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind weniger untersucht worden, als sie es ihrer Wichtigkeit nach verdienen, da sie zum Theil zu den verbreitetsten Harzen gehören.

Blanchet und Sell haben das Kolophonium untersucht, und gefunden, dafs es als ein Oxyd des Terpenthinöls betrachtet werden könne. Da aber nach den Untersuchungen von Unverdorben und von Ries das Kolophonium aus zwei Harzen besteht, von denen das eine im krystallinischen Zustande erhalten werden kann, so betrachten sie das Kolophonium als eine Mengung isomerischer Harze.

Man hat aufser dem krystallisirbaren Harze im Kolophonium noch mehrere im krystallisirten Zustande erhalten; die Untersuchung dieser ist von besonderem Interesse, da sie reine Verbindungen sind und nicht aus einer Mengung mehrerer bestehen.

Da nun die Harze im Allgemeinen aus den ätherischen Oelen durch Oxydation zu entstehen scheinen, so schien es

---

*) Diese Annal. Bd. VII. S. 154. (Siehe Poggend. Annal. Bd. XXXIII. S. 53 ff.)

**) Diese Annal. Bd. IX. S. 68. (Poggend. Annal. Bd. XXXI. S. 526.)

***) Nach einer Bemerkung von Liebig in diesen Annalen Bd. IX. S. 40.

mir wichtig, zu untersuchen, wie sich die aus isomeren Oelen entstandenen Harze in ihrer Zusammensetzung zu einander verhielten. Diese Untersuchung konnte weiter ausgedehnt werden, als die der ätherischen Oele selbst, da die meisten von den durch die Oele gebildeten Harze, wie dies Unverdorben schon vor längerer Zeit gezeigt hat, sich wie Säuren verhalten, und sich mit unorganischen Basen zu salzartigen Verbindungen verbinden können.

Aber aufser den Harzen, welche sich wie Säuren verhalten, gibt es andere, von denen mehrere auch krystallisirt erhalten werden können, denen die Eigenschaften einer Säure ganz fehlen. Ich habe mit krystallisirten Harzen aus beiden Klassen einige Untersuchungen angestellt, die freilich vervielfältigt hätten werden können, deren Resultate ich aber hier mittheilen will.

Harze, welche die Eigenschaften von Säuren haben.

Harz aus dem Copaivabalsam.

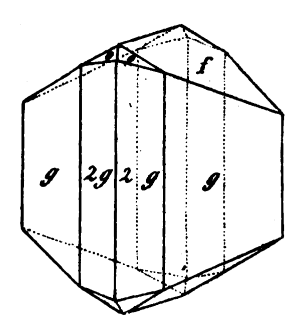
Kein Harz kann in so schönen Krystallen erhalten werden, wie dies, dessen Bereitung im krystallisirten Zustande Schweitzer lehrte, der zuerst glaubte, dafs es aus einer Verbindung von Copaivaharz mit Ammoniak bestände *), später aber fand, dafs das Ammoniak ihm nur durch die Bereitung anhänge, und dafs blofses Umkrystallisiren in Alkohol hinreiche, um das Harz im reinen Zustande zu erhalten **). Mein Bruder hat im Folgenden die Krystalle beschrieben. Sie sind, wie er dies schon früher angegeben hat ***), 1- und 1-axig; die Krystalle, welche er früher durch Hrn. Schweitzer

*) Poggend. Annalen Bd. XVII. S. 487.

**) Ebendaselbst Bd. XXI. S. 172.

***) Ebendaselbst Bd. XVII. S. 489.

erhielt, hatten jedoch nicht so ausgebildete und glatte Flächen, dafs sie sich mit so grofser Genauigkeit bestimmen liefsen, wie es möglich ist, Sie haben die folgende Form,



und sind Combinationen zweier geschobener 4seitiger verticaler Prismen *g* und 2*g* eines horizontalen Prisma's *f* und eines Rhombenoctaëders *o*. Die Flächen *g* bilden nur ein sehr wenig geschobenes Prisma, die Flächen 2*g* erscheinen als Zuschärfungsflächen der stumpfen Seitenkanten desselben. Die Flächen *f* bilden eine Zuschärfung des Endes, die auf die scharfen Seitenkanten des Prisma's *g* aufgesetzt ist, die Flächen *o* bilden mit den Flächen *f* parallele, und wenn sie so grofs sind, dafs sie die Flächen *g* schneiden, mit diesen horizontale Kanten. Die längeren Diagonalen des rechtwinkligen Queerschnitts der verticalen Prismen von *g* und 2*g* verhalten sich bei gleichen kürzeren Diagonalen wie 1 : 2. Die hauptsächlichsten Winkel sind folgende:

$o : o =$	131° 11′
$o : o' =$	130 52 (schärfere Endkante)
$o : f =$	155 26
$f : f =$	125 57
$g : g =$	90 21
$2g : 2g =$	127 9
$2g : g =$	161 36
$o : g =$	126 6.

Die Neigungen von *o* gegen *o* und von *o* gegen *f* sind die, welche gemessen und wonach die übrigen berechnet sind. Die Flächen *g* sind gewöhnlich vertical gestreift, die übrigen Flächen aber glatt und glänzend, und recht gut meſsbar; besonders bei den kleineren Krystallen, weniger bei den gröſseren, die zuweilen einen Zoll lang sind. Parallel den Flächen 2*g* finden sich Spuren von Spaltungsflächen, die indessen bei der groſsen Weichheit der Krystalle schwer zu erhalten sind. Die Krystalle sind rein weiſs, die kleineren durchsichtig, die gröſseren nur durchscheinend oder an den Kanten durchscheinend; sie sind sehr weich.

Das krystallisirte Harz ist im kochenden starken Alkohol auflöslicher als im kalten; es scheidet sich daher als Krystalle aus der kochenden alkoholischen Auflösung aus. Die spirituöse Auflösung röthet das Lackmuspapier. Das Harz verbindet sich mit unorganischen Basen, und diese Verbindungen haben alle Eigenschaften von Salzen.

0,509 Grm. vom krystallisirten Harze wurden vermittelst Kupferoxyds im Liebig'schen Apparate zersetzt. Sie gaben 0,464 Grm. Wasser und 1,459 Grm. Kohlensäure. Die Zusammensetzung desselben im Hundert ist daher:

Kohle	79,26
Wasserstoff	10,15
Sauerstoff	10,59
	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt aber mit der überein, welche Blanchet und Sell vom Kolophonium gefunden haben, in welchem nach ihnen 79,65 Kohle, 10,08 Wasserstoff und 10,27 Sauerstoff enthalten sind. Das Kolophonium ist ein Oxyd des Terpenthinöls; da die Zusammensetzung des letzteren mit der des ätherischen Copaivaöls nach Blanchet übereinstimmt, so kann das krystallisirte Copaivaharz als ein Oxyd dieses Oels betrachtet werden. Wir sehen also, daſs

isomerische Körper, wenn sie oxydirt werden, isomerische Oxyde geben können.

Die Zusammensetzung des Copaivaharzes kann wie die des Kolophoniums durch die Formel $10C + 16H + O$ ausgedrückt werden; nach dieser berechnet, würde es bestehen aus: Kohle 79,275, Wasserstoff 10,355, Sauerstoff 10,37.

Wird die Auflösung des Copaivaharzes in Alkohol mit Ammoniak versetzt, so entsteht, wie in den Auflösungen der sauren Harze im Allgemeinen, keine Fällung. Ist aus der Auflösung das Harz durch Wasser gefällt worden, so wird der Niederschlag durch hinzugefügtes Ammoniak leicht aufgelöst. Eine Auflösung von Kali in Alkohol bringt mit der alkoholischen Auflösung des Harzes keine Trübung hervor. Eben so können sich eine spirituöse Auflösung vom Harze und eine concentrirte wässerige von Kali in allen Verhältnissen vermischen, ohne sich zu trüben, setzt man aber mehr Wasser hinzu, so scheidet sich bei einem Ueberschuſs von Kali das Harzkali aus.

Eine spirituöse Auflösung des Harzes wird durch eine spirituöse Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt. Fügt man indessen etwas Ammoniak hinzu, so schlägt sich eine Verbindung von Harz und Silberoxyd nieder, die in mehr hinzugefügtem Ammoniak vollkommen auflöslich ist. Die Auflösung des Harzes verhält sich also gegen eine Silberoxydauflösung ganz wie eine Säure gegen dieselbe, welche mit diesem Oxyde schwer- oder unlösliche Verbindungen hervorbringt, die in freier Säure und in freiem Ammoniak auflöslich sind. — Der Niederschlag ist krystallinisch, und behält auch seine krystallinische Struktur nach dem Trocknen bei. Er ist nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich in Alkohol. Durch die Einwirkung des Lichts wird er wie andere Silberoxydsalze gebräunt. Bei gelinder Hitze schmilzt

er wie ein Harz, bei erhöhter zersetzt er sich, und hinterläfst, nach Verbrennung der Kohle, Silber.

In drei Versuchen erhielt ich aus Quantitäten, die zu verschiedenen Zeiten bereitet worden waren, durch Verbrennung folgende Mengen Silber:

I.	0,308 Grm. der Verbindung gaben	0,081 Grm. Silber.	
II.	0,321 - - -	- 0,082	- -
III.	0,376 - - -	- 0,096	- -

Hiernach besteht die Verbindung im Hundert aus:

	I.	II.	III.
Silberoxyd	28,25	27,41	27,40
Harz	71,75	72,59	72,60
	100,00	100,00	100,00.

Verbindet sich das Harz unzersetzt mit dem Silberoxyd, so enthält es in dieser Verbindung vier Mal so viel Sauerstoff als das Oxyd, denn in den angeführten Mengen von Silberoxyd ist im Mittel 1,9 Sauerstoff und im Harze 7,5 Sauerstoff enthalten. Eine Verbindung von Harz und Silberoxyd, in welcher die Sauerstoffmengen sich wie 4 : 1 verhalten, würde der Berechnung nach im Hundert enthalten: 28,42 Silberoxyd und 71,58 Harz. Hiermit stimmt das Resultat des ersten Versuches überein; bei den anderen war mit der Verbindung wahrscheinlich etwas Harz gefällt worden.

0,3575 Grm. Silberoxydharz, von der Menge, die zum dritten Versuch angewandt worden war, die also 0,2575 Grm. Harz enthielten, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,243 Grm. Wasser und 0,757 Grm. Kohlensäure; entsprechend 10,40 Proc. Wasserstoff und 80,65 Proc. Kohle. — Es geht aus diesem Versuche hervor, dafs sich das Harz ohne Zersetzung mit dem Silberoxyd verbindet.

In der spirituösen Auflösung des Copaivaharzes entsteht durch eine spirituöse Auflösung von essigsaurem Bleioxyd sogleich ein starker Niederschlag einer Verbindung von Co-

paivaharz und Bleioxyd. Der Niederschlag ist minder krystallinisch, als der der Verbindung des Harzes mit Silberoxyd. Getrocknet erhitzt, schmilzt er wie ein Harz. Er wurde durch vorsichtige Verbrennung an der Luft analysirt, wodurch ein Gemenge von Bleioxyd und Blei zurückbleibt, von welchen das erstere durch verdünnte Essigsäure aufgelöst wurde.

In zwei Versuchen wurden erhalten:

I. aus 0,455 Grm. d. Verbind. 0,074 Grm. Bleioxyd u. 0,048 Grm. Blei.
II. - 0,5755 - - - 0,0415 - - - 0,108 - -

Hiernach besteht die Verbindung im Hundert aus:

	I.	II.
Bleioxyd	27,62	27,42
Harz	72,37	72,58
	100,00	100,00.

Auch in dieser Verbindung ist im Harze vier Mal so viel Sauerstoff, als in der Base. Eine Verbindung von Copaivaharz und Bleioxyd, in welcher sich die Sauerstoffmengen wie 4 : 1 verhalten, würde der Berechnung nach im Hundert enthalten: 26,56 Bleioxyd und 73,44 Harz. Die Menge des Harzes in den untersuchten Quantitäten der Verbindung ist wohl deshalb etwas geringer als sie der Rechnung nach seyn sollte, weil sich aus einer spirituösen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd leicht etwas kohlensaures Bleioxyd ausscheidet, wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollkommen abgehalten wird.

Eine spirituöse Auflösung des Copaivaharzes gibt mit einer Auflösung von Chlorcalcium in Alkohol keinen Niederschlag. Werden die Flüssigkeiten mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein weifser Niederschlag ab, der nicht aus reinem Harze besteht, weil er sich nicht in Ammoniak auflöst. Aus diesem Niederschlage kann indessen durch Waschen mit vielem Wasser der Kalkerdegehalt ausgewaschen werden. —

Eine beständigere Verbindung von Copaivaharz und Kalkerde erhät man, wenn man zu den spirituösen Auflösungen von Copaivaharz und Chlorcalcium, letztere Auflösung im Ueberschuſs hinzugefügt, etwas Ammoniak setzt, und den entstandenen Niederschlag in einer verkorkten Flasche sich absetzen läſst, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Man muſs ihn darauf gegen den Zutritt der Luft geschützt filtriren, und süſst ihn dann so lange mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr auf Kalkerde reagirt.

0,4195 Grm. von diesem Niederschlage wurden vorsichtig geglüht; der geglühte Rückstand mit kohlensaurer Ammoniakauflösung auf die bekannte Art behandelt, wog 0,062 Grm., und bestand aus kohlensaurer Kalkerde.

Hiernach besteht die Verbindung des Harzes mit Kalkerde im Hundert aus:

Kalkerde	8,32
Harz	91,68
	100,00.

Diese Verbindung ist mit der früher beschriebenen analog zusammengesetzt; der Sauerstoffgehalt in der Base ist ¼ von dem im Harze. Der Berechnung nach würde eine solche Verbindung von Copaivaharz und Kalkerde enthalten: 8,45 Proc. Kalkerde und 91,55 Proc. Copaivaharz.

Da die drei beschriebenen und untersuchten Verbindungen des Copaivaharzes mit dem Silberoxyd, dem Bleioxyd und der Kalkerde ganz analog zusammengesetzt sind, obgleich sie auf verschiedene Weise bereitet wurden, so scheint das Copaivaharz nur eine Reihe von salzartigen Verbindungen mit den Basen zu bilden, in welchen der Sauerstoffgehalt im Harze vier Mal so groſs ist als der der Base. Es scheint hieraus zu folgen, daſs das Atomengewicht des Harzes vier Mal gröſser ist, als man es nach der oben angegebenen Formel annehmen

kann. Die richtige Formel für die Zusammensetzung des Harzes ist also nicht $10C + 16H + O$, sondern $40C + 64H + 4O$. Es scheint mir indessen zweckmäfsig, und vielleicht auch richtiger, letztere Formel in folgende: $4(10C + 16H) + 4O$ umzuwandeln.

Krystallisirbares Harz aus dem Kolophonium.

Dieses Harz ist im krystallisirten Zustande von Riefs und von Unverdorben dargestellt worden *); letzterer besonders hat seine Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen umständlich beschrieben. Er nennt es, da es alle Eigenschaften einer Säure besitzt, Sylvinsäure; Berzelius nennt es Harz Beta des Terpenthins, indem er das nicht krystallisirbare Harz in demselben, Harz Alpha nennt.

Ich habe nicht so deutliche Krystalle dieses Harzes erhalten können, dafs die Form derselben hätte bestimmt werden können. Ich habe mehr krystallinische Massen bekommen, als Krystalle. In jedem Fall krystallisirt dieses Harz bei weitem schwieriger als das Copaivaharz.

Die Auflösung dieses Harzes in Alkohol röthet, wie die des Copaivaharzes, das Lackmuspapier, und hat eben so wie dieses alle Eigenschaften einer Säure, indem es mit unorganischen Basen salzartige Verbindungen bildet.

0,528 Grm. des krystallisirten Harzes gaben mit Kupferoxyd zersetzt: 0,481 Grm. Wasser und 1,540 Grm. Kohlensäure. Die Zusammensetzung des Harzes im Hundert ist daher:

Kohle	79,15
Wasserstoff	9,93
Sauerstoff	10,92
	100,00.

*) Poggend. Annalen Bd. XI. S. 393.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol wird durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt. Es wird auch durch diese das Harz leicht aufgelöst, wenn es aus seiner alkoholischen Auflösung durch Wasser gefällt worden ist. Auflösungen des Harzes und von Kali in Alkohol trüben sich nicht. Wird eine spirituöse Auflösung des Harzes durch Wasser gefällt, so löst eine wässerige Auflösung von Kali die Fällung auf; durch eine gröſsere Menge von Kali und Wasser aber scheidet sich die Verbindung des Harzes mit Kali, die im überschüssigen Kali schwer löslich ist, ab.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol wird wie die des Copaivaharzes durch eine spirituöse Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt; durch etwas hinzugefügtes Ammoniak wird aber die Verbindung des Harzes mit Silberoxyd gefällt. Mehr Ammoniak löst dieselbe auf. — Der Niederschlag ist nicht so krystallinisch, wie der der Verbindung des Copaivaharzes mit Silberoxyd, sondern pulverig, aber nicht unlöslich in Alkohol.

0,321 Grm. der Silberoxydverbindung gaben nach der Verbrennung beim Zutritt der Luft 0,0835 Grm. Silber. Nach diesem Versuche besteht sie im Hundert aus:

Silberoxyd	27,95
Harz	72,05
	100,00.

Nach diesen Versuchen hat daher das krystallisirbare Harz des Kolophoniums nicht nur dieselbe Zusammensetzung, wie die des Copaivaharzes, sondern beide haben auch, als Säuren betrachtet, ganz dieselbe Sättigungscapacität. Sie stehen also zu einander in demselben Verhältniſs wie die Weinsteinsäure und die Traubensäure; ähneln sich indessen dadurch noch mehr, daſs sie beide ohne Krystallwasser erhalten werden, während die Weinsteinsäure sich von der Traubensäure im

krystallisirten Zustande durch einen geringeren Gehalt von Krystallisationswasser unterscheidet.

Das Harz, welches zu diesen Versuchen angewandt wurde, war krystallisirt und sehr rein. Als ich früher aus einem minder krystallinischen Harze die Verbindung mit Silberoxyd auf die oben beschriebene Weise dargestellt hatte, fand ich dasselbe anders zusammengesetzt. Ich erhielt in zwei Versuchen aus einer Menge der Verbindung von 0,432 Grm. 0,0935 Grm. Silber; und aus 0,365 Grm. der Verbindung 0,082 Grm. Silber. Hiernach wäre die Verbindung im Hundert zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Silberoxyd	24,11	23,26
Harz	75,89	76,74
	100,00	100,00.

Dieses Verhältniſs der Bestandtheile, besonders das im zweiten Versuche gefundene, entspricht einer Verbindung, in welcher das Harz 5 Mal und nicht 4 Mal so viel Sauerstoff enthält als die Base; denn eine solche würde der Berechnung nach aus 23,15 Silberoxyd und 76,85 Harz bestehen. Ich kann jetzt nicht mit Bestimmtheit erklären, durch welchen Umstand in der dargestellten und untersuchten Verbindung die Menge des Harzes bedeutender geworden ist, als in allen übrigen. Ich habe nicht nur eine solche Verbindung nicht wieder darstellen können, sondern auch vergeblich eine analoge Verbindung vom krystallisirten Harz des Kolophoniums mit Bleioxyd zu bereiten gesucht. Ich muſs vermuthen, daſs bei der Bereitung und Aussüſsung vielleicht ein zu wässeriger Alkohol angewandt worden war. Ich habe übrigens die übriggebliebene Menge der Verbindung vermittelst Kupferoxyd analysirt, und wenn die Menge Harz darin zu 76,74 Procent angenommen wurde, so erhielt ich für dasselbe genau die

Zusammensetzung, wie sie sich aus der unmittelbaren Analyse des Harzes vermittelst Kupferoxyds ergab.

Die Auflösung des krystallisirten Harzes in Alkohol gibt sogleich einen Niederschlag, wenn sie mit einer spirituösen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Die Verbindung von Harz mit Bleioxyd kann mit Spiritus lange und anhaltend ausgewaschen werden, da sie darin nicht löslich ist. Sie bildet ein weifses nicht krystallinisches Pulver, das bei gelinder Hitze wie ein Harz schmilzt.

Ich habe diese Verbindung vier Mal dargestellt, und dabei die Darstellungsart etwas abgeändert, um zu sehen, ob ich auf die eine oder die andere Weise bei der Analyse ein anderes Verhältnifs der Bestandtheile erhalten könnte. Die Analyse wurde wie die der Verbindung des Copaivaharzes mit Bleioxyd angestellt. Ich erhielt aus:

I.	0,501 Grm.	0,041	Bleioxyd	und	0,0895	Blei.
II.	0,274 -	0,0195	-	-	0,048	-
III.	0,549 -	0,024	-	-	0,117	-
IV.	0,296 -	0,021	-	-	0,055	-

Hiernach besteht die Verbindung des krystallisirten Harzes des Kolophoniums im Hundert aus:

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd	27,425	26,00	27,32	27,03
Harz	72,575	74,00	72,68	72,97
	100,000	100,00	100,00	100,00.

Man sieht, dafs diese Verbindung gerade eben so zusammengesetzt ist, wie die der Verbindung des Copaivaharzes mit Bleioxyd. Auch sie enthält bei den meisten Bereitungen etwas mehr Bleioxyd, als eine Verbindung, die in der Base nur $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als im Harze hat, aus Gründen, die oben schon angegeben sind. *)

---

*) Vergl. mit diesen Versuchen die vorhergehende Abhandlung. D. P.

Unkrystallisirbares Harz aus dem Kolophonium.

Unverdorben nennt dieses Harz *Pininsäure*, Berzelius Harz Alpha des Terpenthins.

Obgleich dieses Harz nicht krystallisirt erhalten werden kann, so stellte ich doch einige Versuche mit demselben in der Absicht an, weniger um seine Zusammensetzung als vielmehr seine Sättigungscapacität zu untersuchen.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol verhält sich im Ganzen, wie die des krystallisirten Harzes des Kolophoniums.

Die Verbindung mit Bleioxyd ist unlöslich in Spiritus, und kann daher leicht vollständig durch denselben ausgesüfst werden. Sie wird wie die entsprechende aus dem krystallisirbaren Harze bereitet.

0,6255 Grm. der Bleioxydverbindung gaben bei der Analyse 0,0275 Grm. Bleioxyd und 0,133 Grm. Blei. Sie besteht daher im Hundert aus:

Bleioxyd	27,31
Harz	72,69
	100,00.

Die Bleioxydverbindung mit Kupferoxyd analysirt gab genau dieselbe Zusammensetzung des Harzes wie die des Copaivaharzes und des krystallisirten Harzes aus dem Kolophonium.

Allgemeine Bemerkungen über die sauren Harze.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Harze, die durch Oxydation isomerischer ätherischer Oele entstehen, nicht nur ebenfalls isomerisch sind, sondern auch, als Säuren betrachtet, dieselbe Sättigungscapacität gegen Basen besitzen. — Blanchet und Sell haben gefunden, dafs die isomerischen sauerstofffreien ätherischen Oele sich mit Chlorwasserstoffsäure theils in denselben, theils auch in einem anderen Verhältnisse verbinden.

Es schien mir interessant, die specifischen Gewichte der isomerischen Harze mit einander zu vergleichen. Blanchet und Sell haben die specifischen Gewichte der verschiedenen isomerischen ätherischen Oele wenig verschieden von einander gefunden, so daſs die Unterschiede recht gut für Beobachtungsfehler gehalten werden können, zumal da sie nicht immer die Temperatur angegeben haben, bei der die Gewichte genommen wurden, und da wo es geschehen die Temperaturen sehr verschieden von einander waren. Sie fanden das specifische Gewicht aller isomerischer Oele zwischen 0,86 bis 0,88; Blanchet nur fand das Gewicht des flüchtigeren Wacholderbeerenöls 0,839, was freilich sehr von dem aller übrigen Oele abweichen würde, wenn nicht etwa diese Zahl ein Druckfehler wäre.

Es läſst sich durchaus kein Grund finden, durch welchen man a priori das specifische Gewicht von zwei isomerischen Substanzen beurtheilen kann. In beiden kann die Lage der elementaren Atome, bei gleicher oder nicht gleicher Entfernung von einander, verschieden seyn, wodurch in dem einen Falle ein gleiches, im anderen ein verschiedenes specifisches Gewicht bei vollkommen gleicher chemischer Zusammensetzung erfolgen würde. Der erste Fall findet bei den zwei Arten von Phosphorwasserstoffgas *), und sehr wahrscheinlich auch bei den isomerischen sauerstofffreien ätherischen Oelen statt; der zweite Fall scheint aber bei den isomerischen sauren Harzen statt zu finden.

Ich habe nur in dieser Hinsicht Versuche zwischen dem krystallisirten Copaivaharze und dem krystallisirten Harze aus dem Kolophonium angestellt; hierbei aber bedeutende Schwierigkeiten gefunden, besonders da ich diese Substanzen nicht im geschmolzenen Zustande anwenden wollte. Nachdem ich

---

*) Vergl. jedoch Graham S. 141 dieses Hefts. D. R.



indessen diese Schwierigkeiten so viel wie möglich überwunden, fand ich beim Wägen sonderbare Anomalien, die ich, wenigstens jetzt, noch nicht zu erklären wage. Ich kann indessen mit ziemlicher Sicherheit behaupten, daſs das specifische Gewicht des krystallisirten Copaivaharzes um 0,05 gröſser sey, als das des krystallisirten Harzes aus dem Kolophonium.

Ein noch gröſserer Unterschied findet im specifischen Gewichte der Weinsteinsäure und Traubensäure statt, welche bei gleicher Zusammensetzung wie die sauren Harze auch gleiche Sättigungscapacität gegen Basen zeigen. Im freien Zustande kann das specifische Gewicht beider nicht mit einander verglichen werden, da die Traubensäure im krystallisirten Zustande noch einmal so viel Wasser enthält als die Weinsteinsäure. Aber ihre Verbindungen mit Bleioxyd können wasserfrei dargestellt werden, und da beide gleich zusammengesetzt sind, so lassen sich die specifischen Gewichte beider sehr gut vergleichen. Ich fand bei 19° C. das specifische Gewicht des weinsteinsauren Bleioxyds 3,871 und das des traubensauren Bleioxyds 2,530. Aber bei letzterer Angabe findet eine Unsicherheit statt, indem es möglich ist, daſs das traubensaure Bleioxyd beim Wägen unter Wasser Krystallwasser anzieht. Es läſst sich wenigstens bei weitem schwerer trocknen als das weinsteinsaure Bleioxyd, und durch die Analyse erhielt ich eine geringe Menge Bleioxyd weniger, als ich erhalten sollte, während mir das weinsteinsaure Bleioxyd ganz dieselbe Menge von Bleioxyd gab, wie sie Berzelius bei seinen Analysen erhalten hatte.

Betrachtet man die untersuchten Harze als Säuren, so unterscheiden sie sich von den meisten bekannten Säuren organischen Ursprungs durch einen Mangel an Krystallisationswasser. Bekanntlich ist es bis jetzt nicht geglückt sehr viele organische und mehrere von den sogenannten unorganischen Säuren auf eine andere Weise wasserfrei darzustellen, als in

Verbindung mit Basen. — Unverdorben hält zwar die Sylvinsäure für ein Hydrat; es steht dies aber mit meinen Erfahrungen im Widerspruch.

Auch alle von mir untersuchten Verbindungen der sauren Harze mit Basen enthalten kein Krystallisationswasser. Sind sie mit Weingeist ausgesüfst worden, so können sie leicht getrocknet werden, und sind im feinsten pulverförmigen Zustande nicht hygroscopisch.

Bei der Verbindung der Harze mit Basen werden beide in ihrer Zusammensetzung nicht verändert, und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den fetten Säuren, die bekanntlich Wasser enthalten.

Man hat häufig das Verwandeln der ätherischen Oele in Harze mit dem der Fette in fette Säuren verglichen. Nach den angeführten Versuchen fällt indessen jede Analogie fort. Allerdings wird durch's Oxydiren der Fette an der Luft eine geringe Menge von fetten Säuren gebildet, aber aufser diesen bilden sich noch andere Producte, während die Umänderung der ätherischen Oele in Harze eine blofse Folge der Oxydation des Oels durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ist.

Harze, welche nicht die Eigenschaften von Säuren haben.

Von diesen will ich hier nur von einer gewissen Abtheilung von krystallinischen Harzen reden, die von Bonastre, der mehrere von ihnen zuerst darstellte, *Sousrésines* (Halbharze) genannt worden sind, und sich dadurch besonders unterscheiden, dafs sie schwerlöslicher im Weingeiste sind, als andere Harze, und sich zum Theil aus einer heifsen alkoholischen Auflösung ausscheiden. Die Zusammensetzung derselben steht in einem bestimmten Zusammenhange mit der der beschriebenen untersuchten Harze.

Krystallinisches Harz aus Elemi.

Wenn Elemiharz mit kaltem Weingeist behandelt wird, und man das zurückbleibende Harz mit kochendem Weingeist behandelt, so kann man durch freiwilliges Verdampfen derselben eine bedeutende Menge von krystallinischem Harze erhalten, das durch erneutes Auflösen im kochenden Alkohol gereinigt wird. Man erhält wohl ⅓ davon von der angewandten Menge Elemi. — Das Harz erhält man in sehr undeutlichen krystallinischen Massen, so daſs es unmöglich ist, die Form derselben zu bestimmen.

Das Harz ist von rein weiſser Farbe; es löst sich in kochendem starken Alkohol vollkommen auf; die Auflösung läſst gebläutes und geröthetes Lackmuspapier unverändert. Die heiſse Auflösung opalisirt beim Erkalten durch Ausscheidung eines Theils des Harzes; nach einigen Tagen hat sich indessen das Ausgeschiedene als flockige krystallinische Masse abgesondert.

Die weingeistige Auflösung des Harzes wird durch eine spirituöse Auflösung von Kali nicht getrübt; eine wässerige hingegen scheidet das Harz aus, als eine weiſse Masse, die etwas gelatinöser ist als die, welche aus der spirituösen Harzauflösung durch Wasser ausgeschieden wird.

Ammoniakflüssigkeit zu der spirituösen Auflösung des Harzes gegossen, verwandelt dieselbe in eine nicht sehr steife weiſse Gallerte.

Spirituöse Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd und von salpetersaurem Silberoxyd bringen in der weingeistigen Auflösung des Harzes keine Fällungen hervor; auch nicht, wenn zu der mit der Silberoxydauflösung vermischten Auflösung des Harzes ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt wird; die geringe Trübung, die dadurch entsteht, ist Harz, das sich durch Umschütteln in der weingeistigen Flüssigkeit wiederum auflöst.

Wird dieses Harz destillirt, so geht zuerst ein angenehm riechender bräunlicher Balsam über, der Lackmuspapier röthet. Bei stärkerer Hitze wird derselbe brauner, riecht unangenehmer, röthet aber immer Lackmuspapier. Es zeigt sich keine wässerige Flüssigkeit, und es bleibt nur eine geringe Menge Kohle in der Retorte zurück.

I. 0,557 Grm. des Harzes mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5685 Grm. Wasser und 1,677 Grm. Kohlensäure.

II. 0,7635 Grm. gaben 0,7735 Grm. Wasser und 2,288 Grm. Kohlensäure.

III. 0,581 Grm. gaben 0,581 Grm. Wasser und 1,729 Grm. Kohlensäure.

Hiernach ist die Zusammensetzung im Hundert:

	I.	II.	III.
Kohle	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff	5,41	5,91	6,60
	100,00	100,00	100,00.

Das Resultat des ersten Versuchs stimmt sehr gut mit einer berechneten Zusammensetzung einer Verbindung, die so zusammengesetzt wäre, wie die früher erwähnten Harze, aber nur halb so viel Sauerstoff enthält, wie diese. Eine solche würde im Hundert zusammengesetzt seyn aus: 83,61 Kohle, 10,91 Wasserstoff und 5,47 Sauerstoff. Diese Zusammensetzung würde man durch die Formel $2(10C + 16H) + O$ ausdrücken können. Man würde dadurch zugleich bezeichnen, daſs dieses Harz eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals wäre, dessen höhere Oxydationsstufen die sauren Harze sind.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich einige Versuche mit diesem Harze angestellt, um zu sehen, ob ihm

basische Eigenschaften zukämen. Es nimmt aber nichts von trocknem Chlorwasserstoffgas auf, wenn dies über das Harz geleitet wird; eben so wenig verbindet es sich mit Säuren, wenn die weingeistige Auflösung damit behandelt wird. Die Eigenschaft, mit Ammoniak eine Gallerte zu bilden, welche wohl eine Verbindung des Harzes mit Ammoniak seyn kann, deutet im Gegentheil darauf hin, dafs es mehr die Rolle einer schwachen Säure als die einer Base spielt.

Krystallinisches Harz aus Euphorbium.

Es wird auf ähnliche Weise wie das krystallinische Elemiharz gewonnen; man erhält davon etwas weniger als von diesem. Ungeachtet es vielmals durch Auflösung im kochenden Alkohol gereinigt wurde, so konnte es doch nicht ganz so weifs wie das Elemiharz erhalten werden. Die Krystalle des Harzes können unmöglich der Form nach bestimmt werden.

Das Harz löst sich leichter in Alkohol, als das Elemiharz. Die Auflösung schmeckt höchst unbedeutend scharf.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol läfst Lackmuspapier unverändert. Sie opalisirt nicht, wenn sie gesättigt ist, beim Erkalten, wie die des Elemiharzes, sondern scheidet sehr bald warzenförmige Krystallgruppen von Harz ab.

Von Ammoniak wird die Auflösung sogleich weifs getrübt; doch scheidet sich das Harz nicht gallertartig ab, wie das Elemiharz unter ähnlichen Umständen. Eine alkoholische Auflösung von Kali trübt nicht die Auflösung des Harzes, wohl aber eine wässerige.

Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd und von salpetersaurem Silberoxyd fällen die Auflösungen des Harzes nicht; auch nicht, wenn zu der Silberoxydauflösung ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt wird.

Bei der trocknen Destillation verhält es sich ähnlich wie das Elemiharz; der braune Balsam, der dadurch erzeugt wird, röthet das Lackmuspapier.

I. 0,484 Grm. des Harzes mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,494 Wasser und 1,426 Grm. Kohlensäure.

II. 0,397 Grm. gaben 0,406 Grm. Wasser und 1,173 Grm. Kohlensäure.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Harzes im Hundert:

	I.	II.
Kohle	81,47	81,70
Wasserstoff	11,33	11,36
Sauerstoff	7,20	6,94
	100,00	100,00.

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs dieses Harz isomerisch sey mit dem krystallinischen Elemiharze, und dafs der Unterschied in der Zusammensetzung davon herrühre, dafs in dem krystallinischen Euphorbiumharze noch eine geringe Menge eines fremdartigen Körpers enthalten sey, die sich nicht füglich durch mehrmalige Umkrystallisiren abscheiden läfst.

(Poggend. Annalen Bd. XXXIII. S. 33.)

Ueber die Bereitung und Prüfung des concentrirten Bittermandelwassers;

von

Ph. L. Geiger.

Dieses in neueren Zeiten bei den Aerzten so beliebte Arzneimittel war schon öfter ein Gegenstand der Untersuchung, um ein immer gleiches Präparat zu erhalten; besonders haben

sich Schrader *) und Duflos **) mit dessen Untersuchung beschäftigt. Aus den Versuchen des ersteren geht hervor, dafs die Blausäure aus diesem Wasser weit schwieriger abzuscheiden sey, als aus künstlicher wässeriger Blausäure. So scheiden namentlich Silbersolution und rothes Quecksilberoxyd sie nicht vollständig ab, was die Untersuchung hierauf um so mehr erschwert, weil bekanntlich die Bestimmung des Blausäuregehalts aus der Menge des gebildeten Berlinerblau's sehr unsicher ist. Nach Duflos soll jedoch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak sie vollständig abscheiden, wenn man noch so lange verdünnte Salpetersäure nachtröpfelt, bis das Wasser eine schwach saure Reaction zeigt.

Bei Ausarbeitung der *Pharmacopoea Badensis* wurde ich von Grofsherzoglicher Sanitäts-Commission veranlafst, hierüber einige Versuche anzustellen.

Da sowohl das Oel als die Blausäure Producte der Einwirkung des Wassers auf die bittern Mandeln sind, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs die Menge von beiden, welche sich auch aus gleichen Quantitäten ganz gleicher Mandeln bilden, von der dabei angewendeten Manipulation zum Theil abhängig sey. Die französischen Chemiker schreiben vor, die *vom Oele befreiten Mandelkuchen* mit *heifsem Wasser* anzurühren und zu destilliren; andere, namentlich auch die Preufsische Pharmacopoe schreibt vor, die *unausgeprefsten Mandeln* mit Wasser anzurühren, und das Gemenge 12 Stunden stehen zu lassen, ohne hierbei die anzuwendende Temperatur zu erwähnen, worunter jedoch nur die gewöhnliche verstanden seyn kann. Auch läfst sie den 30ten Theil des vorgeschriebenen Wassers höchstrectificirten Weingeist zusetzen. Man stellte nunmehr folgende Versuche an:

---

*) Berlin. Jahrbuch d. Pharmac. Jahrg. 1827. 2te Abth. S. 43.

**) Kastners Archiv f. d. gesammte Naturlehre Bd. XIV. S. 88 ff.

Erster Versuch.

Zwei Pfund Civilgewicht bittere Mandeln wurden zerstofsen, gelinde im Wasserbade erwärmt und ausgeprefst; sie lieferten 9½ Unzen reines Oel. Der rückständige Kuchen wurde zerstofsen mit 8 Pfund *heifsem* Wasser angerührt, und *sogleich* aus einer geräumigen Blase über offenem Feuer destillirt. Die Destillation ging bei gelindem Feuer ziemlich gut, das Destillat hatte Anfangs eine gelbliche Farbe, es schwammen wenige braune Flocken auf der Oberfläche. Später war das Wasser farblos, und als zwei Pfund übergegangen waren, roch es nur noch kaum merklich mandelartig. Die zwei Pfund Destillat rochen zwar nicht unbeträchtlich, jedoch nicht stechend bittermandelartig, und schmeckten wenig scharf. Das nachfolgende hatte deutlich einen widerlichen, brandigen Beigeruch, sogenannten Blasengeruch. Der Rückstand in der Blase hing zum Theil fest am Boden und war braun.

Die Preufsische Pharmacopoe schreibt zur Prüfung des Bittermandelwassers vor, es mit Aetzkali, dann mit salzsaurem Eisen*oxyd* und endlich mit überschüssiger Salzsäure zu versetzen. Nur einem Druck- oder Schreib-Fehler kann der Vorschlag, Eisen*oxyd* bei dieser Prüfung zu nehmen, zuzuschreiben seyn; denn ist dieses frei von Oxydul, so kann sich gar kein Berlinerblau bilden. Dennoch wurde dieser Versuch angestellt, weil vielleicht das ätherische Oel reducirend auf das Oxyd einwirken und etwa sich in Benzoësäure verwandeln könnte.

a) Acht Unzen von diesem Wasser wurden nun Anfangs mit Aetzkali, dann salzsaurem Eisenoxyd, und endlich mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der zuerst entstandene Niederschlag von Eisenoxyd verschwand vollständig, und es bildete sich *keine Spur* von Berlinerblau. Man versetzte jetzt das Wasser mit Eisenvitriol, dann Kali und endlich Salzsäure, und erhielt ¾ Gran Berlinerblau.

b) Vier Unzen desselben Wassers wurden nach 4 Tagen mit salzsaurem Eisenoxyduloxyd, Kali und Salzsäure versetzt, man erhielt ⅛ Gran Berlinerblau.

c) Acht Unzen von diesem Wasser wurden mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das Wasser färbte sich *schwarzbraun*, später lagerte sich ein fast schwarzer Niederschlag ab, der trocken noch nicht einen Gran wog. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen entfärbte er sich etwas, ohne sich merklich zu lösen.

d) Vier Unzen desselben Wassers wurden nach 4 Tagen mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak versetzt. Es entstand keine Trübung, auf Zusatz von Salpetersäure bis zur schwachen sauren Reaction entstand jetzt weiſse Trübung und ein flockiger Niederschlag bildete sich, welcher trocken einen halben Gran wog.

e) Acht Unzen desselben Wassers wurden mit ½ Drachme feinzerriebenem rothen Quecksilberpräcipitat anhaltend geschüttelt, es lösten sich 2¾ Gran auf. Der unaufgelöste Präcipitat hatte eine schmutzig braungelbe Farbe angenommen.

Da bei diesem Versuche ein so auffallend schwaches Wasser erhalten wurde, so konnte man etwa vermuthen, daſs ein Theil Blausäure und ätherischen Oels, oder die Bestandtheile von beiden, beim Auspressen der Mandeln, obgleich nur gelinde Wärme hiebei angewendet worden war, von dem fetten Oele aufgenommen worden sey. Allein dieses war ganz milde, durchaus nicht bitter, und beim Behandeln desselben mit Wasser sowohl in der Kälte als in der Wärme konnte auch nicht die geringste Spur von Bittermandelgeruch entwickelt werden. Es muſs demnach bei dieser schnellen Arbeit der gröſste Theil von Blausäure und ätherischem Bittermandelöl zerstört worden seyn.

Zweiter Versuch.

Zwei Pfund Mandeln wurden nach Vorschrift der Preufsischen Pharmacopoe, ohne sie vorher vom fetten Oele zu befreien, mit der vorgeschriebenen Menge Wasser und Weingeist in der Blase ebenfalls bei offenem Feuer destillirt. Es ging gleich Anfangs ein sehr starkes, milchweifses Wasser über, man bemerkte auch hier obenaufschwimmende braune Flocken. Trotz sehr mäfsiger Feuerung, bei welcher das Destillat nur in sich schnell folgenden Tropfen überging, stieg es doch in der sehr geräumigen Blase, die von dem Inhalte nur zu $1/_{8}$ ihres Raums angefüllt war, über. Nach dem Erkalten des Inhalts wurde das Destillat zurückgegossen, und jetzt die Feuerung so regulirt, dafs während der ganzen Destillation das Wasser nur in mäfsig schnell sich folgenden Tropfen überging. Man erhielt ein starkes, wieder Anfangs milchweifses, Wasser, welches sich aber, als 2 Pfund übergegangen waren, fast ganz aufhellte. Eine Absonderung von Oel konnte nie beobachtet werden. Das nachfolgende roch noch ziemlich stark bittermandelartig, aber zugleich etwas brandig; und der Rückstand in der Blase hing zum Theil fest an und war braun.

a) Acht Unzen wie bei a) des vorhergehenden Versuchs behandelt, verhielten sich eben so; mit Kali, salzsaurem Eisen*oxyd* u. s. w. versetzt, entstand *kein* Berlinerblau; mit Kali, Eisenvitriol u. s. w. erhielt man aber zuletzt $5^1/_8$ Gran Berlinerblau.

b) Vier Unzen von diesem Wasser nach 4 Tagen mit salzsaurem Eisenoxyduloxyd u. s. w. behandelt, lieferten jetzt nur $1^1/_2$ Gran Berlinerblau.

c) Acht Unzen Wasser wurden mit Silbersolution behandelt, sie trübten sich weifs, und man erhielt 4 Gran Cyansilber. Das Filtrat war noch stark blausäurehaltig.

d) Vier Unzen wurden 4 Tage später mit salpetersaurem

Silberoxyd-Ammoniak versetzt; es entstand sogleich, gegen Duflos Angabe, welcher anfangs keinen Niederschlag erhielt, ein häufiger weifser flockiger Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salpetersäure noch vermehrte; er betrug jedoch nur 7 Gran. Das Filtrat war frei von Blausäure.

e) Acht Unzen mit ½ Drachme rothem Quecksilberpräcipitat behandelt lösten 7¾ Gran auf. Das Filtrat zeigte auch hier noch mit Eisensalzen etwas Blausäuregehalt.

Dritter Versuch.

Da die Verschiedenheit beider Destillate so auffallend war, so wiederholte man den ersten Versuch mit der Abänderung, dafs zwei Pfund Mandeln wie bei diesm Versuche wieder ausgeprefst, der rückständige Kuchen aber mit *kaltem Wasser* angerührt und *in einem verschlossenen Gefäfse 12 Stunden unter öfterem Umrühren* in der Kälte hingestellt wurde; dann destillirte man in einer zinnernen Beindorfschen Blase mit Kühlapparat im *salzsauren Kalkbade.* Die Destillation wurde so regulirt, dafs die Tropfen schnell sich schlagend folgten, jedoch ohne einen zusammenhängenden Strahl zu bilden. Es ging gleich anfangs ein höchst stechend nach Blausäure riechendes Wasser über, und zugleich viel eines weifslichen, schweren Oels, welches, als nahe an 2 Pfund übergegangen waren, vielleicht gegen anderthalb Drachmen betragen mochte, das anfangs auch bei anhaltendem Umschütteln sich nicht vollständig löste; aber nach 12 Stunden waren die wenigen abgelagerten Oeltropfen verschwunden und das anfangs etwas milchige Wasser hatte sich aufgehellt. Das 2 Pfund betragende Destillat roch und schmeckte bei weitem viel stärker als das des ersten Versuchs, es hatte den scharfen und stechenden bittermandelartigen Geruch des vorhergehenden. Auch das zunächst folgende Destillat roch und schmeckte noch stark und *rein* bit-

termandelartig, und selbst das nachfolgende war ohne allen brandigen Beigeruch. Der Rückstand in der Blase war fast geruchlos, und zeigte durchaus nichts Angebranntes. — Die Hitze und Concentration des salzsauren Kalkbades wurde so regulirt, daſs sie anfangs von 85 bis 90°, und später von 90 bis 96° R. schwankte. Das specifische Gewicht der Lösung wechselte zwischen 1,3 bis 1,4.

a) Acht Unzen von diesem Wasser wurden nun wieder, aber erst nach 24 Stunden, nach Vorschrift der Preuſsischen Pharmacopoe geprüft, es bildete sich wieder *kein* Berlinerblau, doch nahm das Gemisch eine grünliche Farbe an. Auf Zusatz von Eisenvitriol u. s. w. erhielt man eine beträchtliche Menge Berlinerblau, das trocken 15½ Gran wog.

b) Vier Unzen dieses Wassers lieferten nach 4 Tagen mit salzsaurem Eisenoxyduloxyd u. s. w. 5¾ Gran Berlinerblau.

c) Mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt man von 4 Unzen Wasser nur 1¾ Gran weiſses Cyansilber; eine braune Färbung des Wassers wie bei Versuch I durch Silbersolution konnte nicht beobachtet werden. Das Wasser gab mit Eisensalzen u. s. w. behandelt noch sehr viel Berlinerblau.

d) Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak und Salpetersäure 24 Stunden nach der Bereitung behandelt, lieferten 4 Unzen Wasser 21½ Gran Cyansilber. Das Filtrat gab mit Eisensalzen u. s. w. behandelt wieder keine Spur von Berlinerblau mehr. Es bestätigen demnach diese Versuche die Beobachtung von Duflos, daſs salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak mit Zusatz von Salpetersäure alle Blausäure aus dem Bittermandelwasser entfernt.

e) Vier Unzen dieses Wassers 24 Stunden nach der Bereitung mit 20 Gran rothem Präcipitat geschüttelt, lösten 8 Gran davon auf, der unaufgelöste Rückstand hatte seine Farbe unverändert beibehalten. Man bemerkt hiebei, daſs das Filtrat

mit Eisensalzen u. s. w. behandelt, noch ein wenig Berlinerblau lieferte. Eine Auflösung von Cyanquecksilber verhält sich aber gerade so. Es verdient ferner bemerkt zu werden, daſs das nach 24 Stunden ganz klar gewordene Wasser in halb damit angefüllten Flaschen sich nach einigen Tagen weiſs milchig trübte.

Vierter Versuch.

Da bei dem zweiten Versuch durch das Uebersteigen des Destillats das Wasser schwächer geworden seyn konnte, obgleich alle Vorsicht um Verlust zu vermeiden angewendet wurde, so wiederholte man ihn nochmals und regulirte die Destillation mit aller Vorsicht wieder so, daſs das Destillirende nur tropfenweise überging. Das Destillat war dem des 2ten Versuchs an Geruch und Geschmack ähnlich, nur schien es noch stärker zu riechen und zu schmecken, war auch etwas mehr getrübt, hellte sich jedoch nach ein Paar Tagen vollständig auf.

a) Acht Unzen hievon wie früher bei Versuch I a) behandelt, aber *sogleich* nach der Destillation, lieferten anfangs wieder *kein* Berlinerblau, auf Zusatz von Eisenvitriol u. s. w. aber sehr viel. Durch Zufall ging der Niederschlag verloren.

b) Vier Unzen 24 Stunden später wie früher mit salzsaurem Eisenoxyduloxyd u. s. w. behandelt lieferten wieder 5³/₄ Gran Berlinerblau.

c) Vier Unzen von diesem Wasser wie früher mit Silbersolution behandelt lieferten nur 1 ¹/₃ Gran Cyansilber. Das Filtrat war noch stark blausäurehaltig.

d) Vier Unzen gleich nach der Destillation mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak u. s. w. behandelt lieferten 17¹/₂ Gran Cyansilber; das Filtrat war blausäurefrei.

e) Vier Unzen ebenfalls sogleich mit 20 Gran rothem Präcipitat behandelt, lösten $5^1/_8$ Gran auf.

Man versuchte noch den Blausäuregehalt auf die Weise zu bestimmen, dafs man mit salzsaurem Eisenoxyduloxyd u. s. w. die Blausäure als Berlinerblau fällte, hierauf die Säure unter vorsichtigem Zusetzen von doppeltkohlensaurem Natron und gelindem Erwärmen abstumpfte, alsdann der erkalteten Flüssigkeit eine Lösung von einfach kohlensaurem Natron, deren Gehalt bekannt war, nach und nach zusetzte, bis keine Farbenveränderung mehr wahrgenommen werden konnte. Man erhielt jedoch kein sicheres Resultat, denn jenachdem die Flüssigkeit kalt oder warm war, zeigte sich die Farbe verschieden, eben so die Reaction auf Lackmus.

Fünfter Versuch.

Um zu bestimmen, ob das Anrühren des Mandelkuchens mit *heifsem Wasser allein* oder vorzüglich die *sogleich unternommene Destillation* die Ursache sey, dafs das Wasser beim ersten Versuch so schwach ausfiel, wurde derselbe wiederholt, mit der Abänderung, dafs die mit *heifsem Wasser* angerührten Mandelkuchen wieder 12 Stunden unter öfterem Umrühren in einem verschlossenen Gefäfse hingestellt, und dann erst, aber im salzsauren Kalkbade nach Versuch III, destillirt wurde. Man erhielt jetzt wieder ein *sehr starkes ölreiches* Wasser, von welchem sich, als ungefähr nahe $1^1/_2$ Pfund übergegangen waren, gegen eine Drachme Oel absonderte, das bei anhaltendem Schütteln sich vollständig auflöste. Als 2 Pfund übergegangen waren, roch das nachfolgende nur noch wenig bittermandelartig, übrigens rein ohne allen brandigen Beigeruch. Das zuerst übergegangene, 2 Pfund betragende, Destillat war im Geruch und Geschmack von dem des Versuchs III nicht merklich verschieden, nur etwas schwächer; übrigens ging die Destillation eben so gut wie bei

Versuch III, doch bemerkte man beim Abnehmen des Helms, dafs der Inhalt fast bis an den Hals der Blase gestiegen war, was bei dem 3ten Versuche nicht statt fand.

a) Vier Unzen von diesem Wasser wurden *sogleich* mit Eisenvitriol und salzsaurem Eisenoxyd, dann kohlensaurem Kali und zuletzt überschüssiger Salzsäure versetzt. Sie lieferten 9½ Gran Berlinerblau.

3 Tage später erhielt man von 2 Unzen dieses Wassers nur 3½ Gran Berlinerblau.

b) Vier Unzen desselben Wassers behandelte man gleichfalls *sogleich* wie bei Versuch I d), mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entstand jetzt sogleich wieder ein häufiger weifser flockiger Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Salpetersäure noch vermehrte. Der erhaltene Niederschlag von Cyansilber wog trocken 31½ Gran.

Nach 3 Tagen lieferten 2 Unzen dieses Wassers, auf gleiche Weise behandelt, nur 9½ Gran Cyansilber.

Als Resultate ergeben sich aus diesen Versuchen:

1) *Dafs es sehr viel auf die Behandlungsart der bittern Mandeln ankommt, ob man bei gleichen Quantitäten ein starkes oder schwaches Destillat erhält. Namentlich ist die Zeit, wie lange die Mandeln mit kaltem Wasser in Berührung bleiben, von wesentlichem Einflufs hierauf.* Denn destillirt man *sogleich,* besonders wenn die ausgeprefsten Mandeln mit *heifsem* Wasser angerührt worden sind, so erhält man ein schlechtes Präparat, während man ein sehr gutes erhält, *wenn die mit Wasser angerührten Mandeln wenigstens 12 Stunden lang kalt damit in Berührung gelassen wurden!* Der Nichtbeachtung dieses Umstandes, und nicht einer grofsen Verschiedenheit der Mandeln, die bei guter Waare nicht beträchtlich seyn kann, ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, dafs zum Theil

bei scheinbar ganz gleichen Arbeiten oft so höchst verschiedene Producte erhalten wurden.

Darum halte ich auch den Zusatz von Weingeist für zweckwidrig, weil dieser die Bildung von Blausäure und ätherischem Oel ebenfalls zu verhindern scheint, denn das mit aller Vorsicht nach der Preufsischen Pharmacopoe erhaltene Wasser war gleich anfangs geringhaltiger, als das ohne Weingeist hereitete, wenn die Mandeln längere Zeit, bevor sie destillirt wurden, mit Wasser in Berührung standen. Bei Zusatz von Weingeist fällt auch die leichte Bestimmung der Concentration weg. Das ohne Weingeist erhaltene Wasser ist aber möglichst gesättigt und wenigstens anfangs von ziemlich gleicher Beschaffenheit, wenn nach anhaltendem Schütteln noch ein wenig Oel ungelöst bleibt, und eine solche Concentration bezwecken in der Regel die Vorschriften.

Das Auspressen der Mandeln ist, aufser ökonomischen Gründen, schon deshalb zu empfehlen, weil die Arbeit dadurch sehr erleichtert wird, indem ein Uebersteigen der Masse, wenn die Mandeln nicht ausgeprefst wurden, und die Destillationsgefäfse nicht aufserordentlich geräumig genommen werden, was aber wieder höchst wahrscheinlich nachtheilig auf die Güte des Products einwirkt, fast kaum verhindert werden kann, wie jedem Practiker bekannt ist.

Aus diesem Grunde ist auch die Anwendung des *salzsauren Kalkbades* zur Bereitung des Bittermandelwassers sehr zu empfehlen. Es dient dazu jeder etwas geräumige eiserne Kessel (oder Pfanne), in den man die zinnerne Blase (oder auch Retorte) stellt und so viel der concentrirten Lösung von salzsaurem Kalk bringt, dafs das Niveau etwas niedriger ist, als das der Flüssigkeit in der Blase (oder Retorte). Auch kann jede gewöhnliche weithalsige Blase dazu benutzt werden, wenn man sich einen unten geschlossenen Cylinder von Zinn oder Blech verfertigen läfst, der in die Blase geht, mit seinem

Rande auf deren Hals aufliegt und in dessen Oeffnung der Helm paſst; in die Blase wird die Lösung von salzsaurem Kalk gegossen und wie gewöhnlich destillirt. Die Hitze steigt, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, nicht leicht so hoch, daſs die Masse übersteigt, und ist dieses zu befürchten, so läſst es sich augenblicklich durch Zugieſsen von ein Paar Unzen Wasser dämpfen. Ist die Temperatur richtig getroffen und geht die Destillation regelmäſsig, was bei einer kochenden Lösung von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. der Fall ist (s. o. S. 201), so ist es zweckmäſsig, durch Nachtröpfeln von Wasser bei laufendem Brunnen oder mittelst eines Hebers mit enger Oeffnung sie so gleichförmig zu erhalten, daſs bei beständigem mäſsigen Kochen der Flüssigkeit diese sich weder vermindert noch vermehrt. Bei einigermaſsen Aufmerksamkeit erwirbt man sich bald die nöthige Uebung, und die Vortheile dieser Methode belohnen später die dazu verwendete Mühe reichlich. Weit wichtiger ist jedoch noch die Anwendung des salzsauren Kalkbades deshalb, weil dadurch mit Leichtigkeit immer ein ganz reines, gleichförmiges und wahrscheinlich haltbareres Destillat erhalten wird, indem kein Anbrennen der Mandeln möglich ist, was bei der Destillation auf offenem Feuer oder im Sandbade kaum zu vermeiden ist. Zwar läſst sich dieses auch einigermaſsen dadurch vermeiden, daſs man zuerst grobe Lappen, die beschwert werden, oder eine etwa zollhohe Lage Sand in den Kessel bringt, aber ganz wird hierdurch das Anhängen an den Seitenwänden und das zu starke Erhitzen an einzelnen Theilen wohl nicht leicht vermieden, und dann wird wieder ein weniger haltbares Product erhalten. — Denn als weiteres Resultat ersieht man aus diesen Versuchen

2) *daſs das Bittermandelwasser sich sehr schnell verändert und der Blausäuregehalt vermindert wird.* Dieses ist wohl um so mehr der Fall, je weniger Sorgfalt auf seine Bereitung

verwendet wurde. Jede allzurasch einwirkende oder gar über den Kochpunkt des Wassers gehende Temperaturerhöhung wirkt höchst nachtheilig auf das Bittermandelwasser. Daher wohl die beste Methode die ist, die Mandelkuchen mit *kaltem* Wasser anzurühren, sie, wie schon erwähnt, *wenigstens 12 Stunden damit in Berührung zu lassen* und dann erst mit aller Vorsicht *im salzsauren Kalkbade* zu destilliren.

Die mit heifsem Wasser nach Versuch V angerührten Mandeln lieferten zwar scheinbar ein anfangs mehr Blausäure haltendes Wasser, als das nach Versuch III bereitete. Der Grund aber liegt darin, dafs die Versuche mit Reagentien bei ersterem *sogleich* angestellt wurden, während sie bei dem letzten *erst nach 24 Stunden* vorgenommen wurden, weil man diesen Umstand aufser Acht liefs, da man eine so rasche Veränderung nicht ahnete. Schon die geringere Menge von sich ausscheidendem Oel, und der etwas schwächere Geruch dieses Wassers zeigten, dafs es auch schwächer war, was die chemischen Versuche schon nach 3 Tagen bestätigten. Um hierüber noch mehr Gewifsheit zu haben, wurden die Versuche über den Blausäuregehalt nach 3 Wochen wiederholt. Die Wasser waren seither in damit angefüllten wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt; die mit blofsem Wasser bereiteten hatten sich milchig getrübt und gelbliche Flocken abgelagert, das nach der Preufsischen Pharmacopoe bereitete war wieder hell, hatte sich aber ein Paar Tage nach der Bereitung gleichfalls getrübt. Man erhielt jetzt folgende Resultate:

a) Drei Unzen nach der Preufsischen Pharmacopoe Versuch IV bereitetes Wasser gaben jetzt 12½ Gran Cyansilber.

Zwei Unzen desselben Wassers gaben 2½ Gran Berlinerblau.

b) Drei Unzen Wasser nach Versuch III gaben 14¾ Gran Cyansilber.

Zwei Unzen desselben Wassers lieferten $2^3/_4$ Gran Berlinerblau.

c) Drei Unzen Wasser des Versuchs V gaben $8^1/_2$ Gran Cyansilber.

Zwei Unzen desselben Wassers lieferten 2 Gran Berlinerblau.

Man ersieht aus diesen Versuchen auf das Evidenteste, dafs nach 3 Wochen das Wasser nach Versuch III bereitet das stärkste war. Das Wasser des Versuchs V sich aber unter allen am schnellsten veränderte und am schwächsten wurde. Ob dieses letztere von nicht beachteten Zufälligkeiten oder dem Anrühren mit heifsem Wasser allein herrührt, kann freilich dieser einzige Versuch nicht entscheiden. Aber so viel geht aus allem hervor, dafs das Bittermandelwasser überhaupt sich vorzüglich anfangs sehr schnell verändert, und diese Veränderlichkeit wohl auch so gut wie die Production des Oels und der Blausäure von Umständen bei der Bereitung mit abhängt. Sie scheint, nachdem sie einmal begonnen hat, selbst in wohlverschlossenen, völlig angefüllten Gefäfsen fortzudauern, wenigstens vermehrt sich die Trübung des Wassers und Ablagerung von Flocken in denselben. Ein weingeisthaltiges Wasser wird aufserdem mit der Zeit leicht sauer.

Sehr auffallend ist es, dafs man von dieser raschen Verminderung des Blausäuregehalts im Bittermandelwasser keine Ahndung zu haben schien, und, auf Autoritäten gestützt, darin ein sehr stabiles Mittel zu haben wähnte, was bei weitem nicht so leicht einer Veränderung unterliege, als die künstliche Blausäure!

Dennoch beobachtete man besonders in neuern Zeiten das Zersetzungsproduct dieses Wassers häufig, und es wurden, aufser den früheren von Vogel, Robiquet, Stange, Schrader u. a. angestellten, mehrfache Versuche damit vorgenommen. So beschrieben X. Landerer und Kreuzburg

diese Substanz und stellten mehrere Versuche damit an, die Buchner bewogen, darin einen eigenen Stoff, den er *Drupacin* nannte, anzunehmen. *) Kreuzburg meint, die gelbe harzige Masse bilde sich nur, wenn die Mandeln anbrennen; dieses ist aber nicht der Fall. — Auch Winckler stellte mehrere Versuche mit Bittermandelwasser an, beobachtete eine krystallinische Substanz (Benzoin? oder Benzamid?) als Zerlegungsproduct desselben, so wie eine Säure, die er *Mandelsäure* nennt. **) Ueber die Natur dieser Zersetzungsproducte geben aber die genannten Versuche noch keinen hinreichenden Aufschlufs, und es verdient dieser Gegenstand weiter untersucht zu werden. Sehr wichtig wäre es auch, damit therapeutische Versuche anzustellen, um zu erforschen, ob und welche medicinische Wirkungen diesem Zersetzungsproduct zukommen. Nicht unwahrscheinlich ist es nämlich, dafs das Bittermandelwasser auch ihm seine Wirkung mit verdankt, und man hätte dann nicht blos auf den Blausäuregehalt desselben zu sehen. Vielleicht bildet sich hiebei auch Hippursäure. Die Bedingungen zu ihrer Bildung scheinen vorhanden zu seyn; Bittermandelöl, welches unter Luftzutritt so leicht sich in Benzoësäure verwandelt, steht *in inniger Verbindung mit Blausäure*, die es, oder deren Elemente es, hiebei mit niederreifst und so diese Säure (oder eine ähnliche Verbindung?) erzeugen kann. So erklärt sich auch der grofse Verlust an Blausäure im Bittermandelwasser. Denn die innige chemische Verbindung des Oels mit der Blausäure ergibt sich schon daraus, dafs die gewöhnlichen Reagentien, welche die Blausäure aus wässeriger Blausäure leicht vollständig fällen

*) Buchner's Repertor. Bd. XLI. S. 337. u. Bd. XLII. S. 371.

**) Ebendaselbst Bd. XXXVII. S. 388, Bd. XXXVIIII. S. 169. und Bd. XLVIII. S. 201.

wie *Silbersolution, nur einen geringen Theil ausscheiden können!* Selbst rothes Quecksilberoxyd scheidet sie nur schwierig vollständig aus. Es ergibt sich aber aus den oben angestellten Versuchen

3) *dafs salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, mit nachherigem Zusatz von verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaction, am besten geeignet ist, die Blausäure vollständig aus dem Bittermandelwasser abzuscheiden, und deren Menge zu bestimmen.* Man braucht hiezu nicht die reine chemische Verbindung zu nehmen, sondern man löst reinen Höllenstein in Wasser, versetzt die concentrirte Lösung so lange mit ätzendem Salmiakgeist, bis der anfangs entstandene gelbe Niederschlag (von Silberoxyd*hydrat?*) wieder verschwunden ist. Von dieser Lösung setzt man dem Bittermandelwasser so lange als Trübung entsteht, unter fleifsigem Schütteln, zu, hierauf vorsichtig so viel Salpetersäure, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, filtrirt eine Probe und sieht, ob das Filtrat durch Salzsäure käsig getrübt wird, und wenn dieses nicht der Fall ist, ob es noch mit Aetzkali, Eisenoxyduloxydsalz und Salzsäure Berlinerblau liefert. In diesem Fall mufs die Flüssigkeit nochmals mit Ammoniak neutralisirt, und wieder mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak und Salpetersäure versetzt werden, bis das Filtrat keinen Blausäuregehalt mehr anzeigt.

Eisenoxyduloxydsalze in Verbindung mit Alkalien, dann Zusatz von Säuren fällen die Blausäure im Bittermandelwasser zwar ebenfalls vollständig, allein man kann aus dem Gewicht des erhaltenen blauen Niederschlags die Menge desselben nicht genau bestimmen; das mit niedergefallene blausaure Alkali wechselt zwischen 2 bis 16 Procent, und läfst sich durch Auswaschen mit Wasser unter Luftzutritt ohne Zerlegung des blauen Niederschlags nicht ganz davon trennen. Es bildet sich mitunter auch basisches Berlinerblau, welches zuletzt mit durch das

Filter geht. *) Ja schon, wenn es mit der sauren und salzigen Flüssigkeit in Berührung steht, löst sich das blausaure Alkali zum Theil wieder auf unter theilweiser Zerlegung und Wiederbildung von blausaurem Eisenoxydul-Kali; denn versetzt man eine solche Flüssigkeit, die anfangs kein Berlinerblau mehr lieferte, nach einigen Tagen wieder mit Aetzkali und hierauf Salzsäure, so erzeugt sich wieder ein nicht unbeträchtlicher blauer Niederschlag. Dieses alles macht die Bestimmung des Blausäuregehalts nach dieser Methode mifslich und unsicher. Auch kann man den Niederschlag ohne bedeutenden Verlust nicht vom Filter sammeln. **)

---

*) Vergl. hierüber mein Handbuch der Pharmacie Bd. I. 4te Aufl S. 572.

**) Um jedoch in dergleichen Fällen, wo der Niederschlag so fest am Filter hängt, dafs er nicht davon abgelöst werden kann, dennoch sein Gewicht möglichst genau zu bestimmen, bediene ich mich des Handgriffs, *ein Filter von demselben Papier und genau gleichem Gewicht als Tara zu benutzen.* Dieses wird mit dem Filter, das den Niederschlag enthält, zuletzt gleichzeitig wohl gewaschen und scharf getrocknet. Man legt es auf die andere Waagschale und erhält jetzt sogleich genau das Gewicht des Niederschlags. Die hygroscopische Beschaffenheit des Papiers hat nun keinen merkbaren Einflufs auf das Gewicht, da sie bei beiden Filtern gleich wirkt und den Unterschied aufhebt. Nimmt man hiebei die Filter möglichst klein, von feinem Filtrirpapier, so ist, wenn der Niederschlag gehörig ausgesüfst und getrocknet ist, die mögliche Irrung fast verschwindend, und dieser Handgriff gewifs überall zulässig, wo es nicht auf die Differenz eines halben Milligramms ankommt, wenigstens eben so sicher als das Verbrennen der Filter.

Analyse des Fingerhuts (Digitalis purpurea);

von

J. Welding.

Nach dem Verf. geben die Blätter dieser Pflanze ihre medicinischen Eigenschaften an den Alkohol und kochendes Wasser ab; der Aufguss oder die Abkochung röthet das Lackmuspapier; die Eisensalze bringen in ihnen einen schwarzen Niederschlag hervor; das salpetersaure Silber einen gelblichen Niederschlag; der Kalk einen grünen Niederschlag; das basischessigsaure Bleioxyd einen gelben; die Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure fällen sie ebenfalls. Nach den Erscheinungen dieser verschiedenen Versuche schliesst Hr. Welding, dass die Blätter des Fingerhuts zusammengesetzt sind aus:

1) Gallussäure,
2) einem Schleime,
3) einer färbenden röthlichen, in Wasser löslichen, in Alkohol und Aether aber unlöslichen Substanz,
4) Chlorophyll,
5) einer zuckerartigen Substanz,
6) einer Spur von Satzmehl,
7) einem flüchtigen Oele,
8) einer festen, flockigen Substanz,
9) Pflanzenleim,
10) einem fettartigen Stoffe,
11) Extractivstoff,
12) einem eigenthümlichen Grundstoff, löslich in Alkohol und Aether: Digitalin.
13) Pflanzenfaser. *)

(Journal de chimie médicale, Sept. 1834.)

*) Eine Analyse, die Vieles zu wünschen übrig läfst. D. R.

Chemische Beobachtungen über die Harn- und Gallensteine;

von

Dr. *Loir*.

Herr Dr. Loir hat das Resultat der Untersuchungen, welche er über 35 Harnsteine, die bei eben so viel Personen männlichen Geschlechts waren gefunden worden, bekannt gemacht. Dreifsig dieser Harnsteine fanden sich in der Blase; ein einziger sehr merkwürdiger in der Harnröhre, und 4 in den Nieren. Einer gehörte einem Kinde von 5 Jahren an, der gröfsere Theil der übrigen aber Individuen, welche das 50ste Jahr überschritten hatten.

Die Nierensteine waren in den Bechern gefunden worden. Der eine von ihnen, stark in der Mitte zusammengedrückt, fand sich halb in dem Becher, halb in dem Becken; die beiden Enden waren bauchig (*renflées*); er wog 4,6 Grammen. Seine Oberfläche war mit mehr oder weniger hervorspringenden Körnern übersäet. Die 3 andern waren weniger voluminös und glatt; zusammen wogen sie nur 0,42 Grammen. Alle waren bräunlich, sehr hart und gröfstentheils aus kleesaurem Kalk mit wenig phosphorsaurem Kalk zusammengesetzt.

Die Blasensteine waren frei in der Blase, mit Ausnahme eines einzigen, welcher sich in einer besonderen Tasche dieses Organs fand; sie waren oval, oft abgeplattet; einige zeigten hervorspringende und harte Punkte, doch waren unter diesen letzteren keine, die kleesauren Kalk enthielten. Andere waren vervielfältigt; man sah mehr oder weniger zahlreiche Flächen an ihnen, welche zuweilen concav waren und sich auf eine convexe Fläche eines andern Steines bezogen; die Gestalten derselben waren bald Dreiecke, bald Fünfecke, Sechsecke etc. Das Gewicht des schwersten Steins, mit Ausnahme des

Harnröhre-Steins, der 5 Unzen und 1 Drachme wog, war 2 Unzen, 3 Drachmen und 9 Gran. Der kleine Stein des Kindes wog 5 Gran; er hatte während der Lebzeit desselben heftige Symptome veranlaſst.

Die Steine, welche einigen Geruch verbreiteten, waren aus phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak zusammengesetzt und enthielten ein gröſseres Verhältniſs animalischer Substanz. Die geruchfreien Steine enthielten vorzüglich Harnsäure und kleesauren Kalk. Die compactesten hatten dieses Salz und die Harnsäure zur Basis.

Die Steine der Harnsäure waren im Allgemeinen von einer röthlichgelben Farbe; die von kleesaurem Kalk waren schwärzlichbraun; sie waren mehr oder weniger weiſslich, je nachdem sie mehr oder weniger von andern Substanzen enthielten.

Alle Steine zeigten einen Kern, der mit mehr oder weniger zahlreichen Lagen bedeckt war, welche man jedoch im Allgemeinen auf 3 Hauptlagen von verschiedenen Farben beziehen könnte, die selbst wieder in untergeordneten Lagen derselben Art bestanden. Einer dieser Steine zeigte in der Mitte eine Höhlung, welche eine braune, faserige, animalische Substanz einschloſs, wahrscheinlich von einem Blutkügelchen, das ihm als Kern gedient hatte, abstammend. In der Mitte des Harnröhre-Steins sah man einen aus Harnsäure bestehenden Stein, der frei in einer kleinen Höhle lag und dem sehr ähnlich war, von welchem Herr Boyer in seiner Pathologie chirurgicale geredet hat. In den übrigen Steinen war der Kern mit den andern Lagen verbunden; er war von einer mehr oder weniger dunklen Farbe, und besaſs groſse Härte; die Concretionen des kleesauren Kalks waren weiſslich in ihrem Innern. Gröſsten Theils unterschieden sich die concentrischen Lagen untereinander, und waren in den Steinen des klee-

sauren Kalks wellenförmig; in einigen waren sie untereinander vermengt.

Die schmelzbaren Steine zeigten sich aus phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak zusammengesetzt.

Diese verschiedenen, durch Herrn Dr. Loir und Herrn Boutain analysirten Steine gaben denselben folgende Bestandtheile:

		Zahl der bei jedem Individuum gefundenen Steine. *)
1)	Harnsäure allein	3. 1.
	Harnsäure mit andern Bestandtheilen	1. 1. 1. 1. 2. 1. 1. 1. 1. 1.
2)	Harnsaures Ammoniak allein	0.
	Zusammengesetztes harnsaures Ammoniak	1. 1. 1. 2. 1.
3)	Harnsaurer Kalk allein	0.
	Zusammengesetzter harnsaurer Kalk	1. 1.
4)	Phosphorsaures Magnesia-Ammoniak für sich	0.
	do. do. zusammengesetzt	1. 1. 1. 1.
5)	Phosphorsaurer Kalk allein	0.
	do. do. zusammengesetzt	1. 1. 1. 3. 1. 4. 3. 1 1.
6)	Kleesaurer Kalk allein	3 Nierensteine, 1 von einem Kinde.
	do. do.	1. 3. 1. 1. 3. 1. 1.
7)	Kohlensaurer Kalk	1 Harnröhrestein, 1 Blasenstein.
8)	Blasenoxyd, Xanthoxyd, Kieselerde, Eisen	0.
9)	Fibröse innere Substanz	1.
10)	Mucus	1. 1. 2. 2. 1. 1. 1. 1.
11)	Gelbgefärbte Substanz	1. 1. 1. 1. 1. 1.
12)	Braune animalische Substanz	3. 1. 4. 3.

*) Jede Ziffer zeigt die Zahl der bei einem Individuum gefundenen Steine an. So zeigt die Ziffer 3 an, daſs ein Steinpatient 3 Steine hatte, und die Ziffer 1, daſs ein anderer nur einen hatte etc.

A. Aeufsere Lagen, eine besondere chemische Zusammensetzung zeigend.

1) Phosphorsaures Magnesia-Ammoniak und phosphorsaurer Kalk . . . . 1.

2) Harnsaures Ammoniak, kohlens. Kalk, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia-Ammoniak . . . . 1.

3) Phosphors. Magnesia-Ammoniak allein . . . . 2.

B. Innere Lagen, von besonderer chemischer Zusammensetzung.

Kleesaurer und phosphors. Kalk in geringer Quantität . 1.

Harnsäure (der Kern ist eine fibröse Substanz) . . . . 1.

C. Mit einem Kern von besonderer chemischer Zusammensetzung.

Harnsäure allein . . . . 1. 1. 1. 1.
1 Harnröhrestein.

Fibröse animalische Substanz . . . . 1.

Innere Lagen, von derselben Zusammensetzung wie die äufsern; der Kern verschieden.

Harnsaures Ammoniak, kohlens. Kalk, phosphors. Kalk, Harnsäure, phosphors. Magnesia-Ammoniak . 1 Harnröhrestein.

Kleesaurer und phosphors. Kalk . . . . 1. 1.

Innere Lage, von derselben Zusammensetzung wie der Kern.

Harnsäure . . . . 1.

Alle Lagen waren gleichartig.

Zahl der Steine bei jedem Individuum.

Harnsäure . . . . 3. 1.

do. und harns. Ammoniak, braungefärbte Substanz . 2.

do. do. gelbgefärbte Substanz . 1.

Harnsäure, harns. Kalk, braungefärbte Substanz . . . . 1.

Kleesaurer Kalk und Mucus . . . . 1.

do. und braune Substanz . . . . 3.

do. und phosphors. Kalk und Mucus . . . . . . 1.

do. und gefärbte Substanz . . . . 3. 1. 1 1. 3.

Art der Zusammensetzung.

Steine, durch eine einzige Substanz zusammengesetzt.

Harnsäure . . . . 3. 1.
Kleesaurer Kalk . . . . 1. 3.
Das harnsaure Ammoniak wurde nicht allein gefunden.

Steine, durch mehrere Substanzen zusammengesetzt.

A. Binärer Zusammensetzung.

1) Harnsäure und phosphors. Magnesia-Ammoniak . . 1. 1.
2) Harnsäure und harns. Ammoniak . . . . 2. 1.
3) Harnsaures Ammoniak und phosphors. Magnesia-Ammoniak . . . . 1.
4) Kleesaurer und phosphors. Kalk . . . . 3. 1.
5) Harnsäure und harnsaurer Kalk . . . . 1.

B. Ternärer Zusammensetzung.

1) Phosphors. Magnesia-Ammoniak, phosphors. Kalk, Harnsäure . . . . 1.
2) Harnsäure, kleesaurer und phosphors. Kalk . . . . 1. 1.

C. Fünffacher Zusammensetzung.

Harnsäure, harnsaures Ammoniak, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia-Ammoniak, kohlens. Kalk
Harnröhrestein.

D. Sechsfacher Zusammensetzung.

Harnsäure, kleesaurer und phosphors. Kalk, harnsaures Ammoniak, kohlens. Kalk, phosphors. Magnesia-Ammoniak . . . . . . 1 einziger Blasenstein.

B e o b a c h t u n g. Ein Stein, voluminöser als ein Hühnerei, fand sich in einer weiten Sackgeschwulst mit dicken, dichten Wänden, faserig-zelliger Natur. Dieser Stein wog frisch 5 Unzen 1 Drachme, getrocknet 5 Unzen 12 Gran; seine Oberfläche war glatt, warzig. Nachdem er durchschnitten war, bot sich im Innern eine kleine Höhle dar,

welche einen kleinen, sphärischen, 0,12 Grammen wiegenden, ganz aus Harnsäure bestehenden Stein enthielt. Die Masse des Steins war weifslich, sehr hart, aus irregulären Lagen zusammengesetzt, und gab ein Beispiel der Zusammensetzung aus 5 näheren Bestandtheilen ab. Nicht ohne Interesse ist die Beobachtung, dafs die Harnsäure den Kern bildete, und das Vorhandenseyn von harnsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk in allen auf einander folgenden Lagen. (Berzelius erwähnt dasselbe nicht.) Hierauf folgten die andern Substanzen, der phosphorsaure Kalk und das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak.

Dies ist eins von den seltenen Beispielen des Vorhandenseyns von kohlensaurem Kalk mit der Harnsäure, dem harnsauren Ammoniak, dem phosphorsauren Magnesia-Ammoniak und dem phosphorsauren Kalk.

Steine der Saamendrüse (de la prostate).

Diese Steine waren in der Mitte der Substanz der Saamendrüse in den kleinen häutigen Zellchen zerstreuet, wo sich zuweilen mehrere in der Gestalt eines rothbraunen Grieses, zusammengesetzt aus phosphorsaurem Kalk, beisammen fanden.

Gallensteine.

Die häufigen Beobachtungen der Gallensteine, gesammelt bei den alten Frauen der Salpetrière, setzten Herrn Dr. Loir in den Stand, anzunehmen: 1) dafs dicke Personen davon gewöhnlicher befallen werden, 2) im Alter vorgerückte Personen und 3) Frauen mehr als Männer denselben ausgesetzt sind. Die zahlreichen Besichtigungen der Männer des Hôtel-Dieu boten ihm nur selten Gelegenheit diese Concretionen zu gewahren. Alle Steine, von denen hier die Rede ist, wurden in der Gallenblase gefunden; sie können in 3 Klassen abgetheilt werden: A) Steine von reinem Cholesterin; 3) des-

gleichen und mit färbender Materie; C) von der färbenden Materie allein gebildet (nicht entzündlich).

Das Cholesterin und die färbende Substanz der Galle waren die vorzüglichern Bestandtheile dieser Concretionen. Die ausgetrocknete Galle, das Picromel, die fettartige Substanz treten in zu geringer Menge in ihre Zusammensetzung ein, um auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften einen Einfluſs auszuüben.

Das Cholesterin existirt in denselben in verschiedenen Zuständen. In einigen sah man perlmutterähnliche und glänzende, halbdurchsichtige krystallinische Blättchen; in andern zeigten sie sich mit Galle und der färbenden Substanz gemischt, endlich gab es deren von gelblich-weiſser und brauner Farbe, welche ein Gemenge von Cholesterin, der färbenden Materie und der Galle waren.

Die färbende Substanz bildete für sich allein 12 Concretionen: die kleinsten hatten den Umfang einer Erbse, die gröſsten den einer Haselnuſs; sie waren schwerer als Wasser, von einer körnigen und schwärzlichen Oberfläche; in ihrem Innern zeigte sich eine Höhlung, die mit einer schwärzlichen, glänzenden, ganz geschiedenen Masse erfüllt war. Bei andern Concretionen bildete die färbende Substanz eine dünne Lage an der Oberfläche. Durch Beimengung eines geringen Antheils Cholesterin und Galle bildete sie eine braune Lage, welche die Schwärze des Ebenholzes erreichte, wenn sie sich in einer gröſsern Menge vorfand. Dieser rindenartige Ueberzug bedeckte eine Masse von gelblichweiſsen Substanzen. Herr Loir fand beständig im Innern der Concretionen von der färbenden Substanz. In dem einen war sie mit Cholesterin gemengt; in dem andern sah man einen, seinem ganzen Umfang nach bestimmt von der übrigen ihn umgebenden Masse zu unterscheidenden, Kern, welcher vorzüglich aus der färbenden Substanz zusammengesetzt war; endlich gab es unter

ihnen solche, in denen man einen Anfangspunkt, der mit Strahlen von Cholesterin umgeben war, vorfand.

Die Concretionen der Gallenblase wurden in wechselnder Zahl angetroffen: selten waren sie einzeln; zuweilen waren mehrere durch einen weichen Leim an einander gekittet. Die Farbe der Concretionen war braunschwärzlich und um so dunkler, als sie die färbende Substanz enthielten; diejenigen, welche aus dieser Substanz allein zusammengesetzt waren, zeigten sich durch und durch schwarz und ohne krystallinisches Ansehen: gleichwohl können die schwarzen Concretionen äufserlich weifs, oder gelblich im Innern seyn, wenn das Cholesterin ihr Inneres ausmacht. Einige von ihnen waren dunkelgrün und meergrün; eine einzige war ziegelroth.

Die Oberfläche dieser Concretionen war gröfsten Theils ganz glatt, einige jedoch auch rauh von kleinen Hervorragungen; diejenigen, welche aus der färbenden Substanz zusammengesetzt waren, waren sehr hart und ihre Oberfläche mit sehr harten und starken Widerstand leistenden Unebenheiten besäet. Frisch und nafs waren alle diese Concretionen schwerer als Wasser. Diejenigen, bei denen das Cholesterin vorherrschte, schwammen auf Wasser; die gänzlich oder fast gänzlich aus der färbenden Substanz zusammengesetzten Concretionen aber waren viel schwerer als Wasser; sie tauchten schnell unter Wasser und liefsen ein lautes Geräusch wahrnehmen, indem sie auf dem Grund anlangten; dieses widerspricht der Sömmering'schen Meinung, indem derselbe sagt, dafs die weifsen, durchscheinenden Concretionen schwerer wären, als die schwarzen oder dunkelgefärbten.

Innere Zusammensetzung. Der Verf. hat die verschiedenen Arten von Concretionen, die Walter bezeichnet hat, beobachtet:

1) *die gestreiften Concretionen (calculi filei striati)*, durch-

scheinend oder nicht, gleichförmig oder uneben auf der Oberfläche;

2) *die blätterigen Concretionen (calculi filei lamellati);*

3) *die mit einer Rinde umgebenen Concretionen (calculi filei corticati);* die gelblichweifsen aus Cholesterin bestehenden Concretionen, welche die gewöhnlichsten waren, gehören hierher.

Mehrere Steine konnten nicht in diese Klassen gebracht werden: wie diejenigen, die gröfstentheils aus Cholesterin bestanden; sie zeigten in ihrem Innern mehrere Punkte von einer braunen Substanz, um welche diese gelblichweifse, aus Cholesterin bestehende, in der Gestalt von Strahlen und concentrischen Lagen abgesetzt war. Andere, wie Köfsler deren beschreibt, zeigten in ihrem Innern eine, theilweise mit einer seifenartigen Substanz erfüllten, Höhlung: einige gelblichweifse Concretionen gehören hierher. Die merkwürdigsten von allen aber waren die durch die färbende Substanz allein gebildeten; in ihrem Innern fand man eine schwärzliche Masse geringen Umfangs, welche wie die Steinkohle glänzte.

Die gestreiften, durchscheinenden Concretionen waren, wie dies Walter angegeben hat, aus blätterigen Strahlen von reinem Cholesterin zusammengesetzt; in ihrem Innern fand man einen kleinen braunen Kern von der färbenden Substanz, verbunden mit ein wenig Cholesterin. In den nicht durchscheinenden gestreiften Steinen correspondirte das innere Ende der Strahlen mit einem Theile des Centrums, der zuweilen in einer irregulären Höhle bestand, die aus einer braunschwarzen, aus der färbenden Substanz und aus getrockneter Galle mit ein wenig Cholesterin zusammengesetzten Masse gebildet war.

Die blätterigen Steine waren die seltensten: ein einziger,

von einer ziegelrothen Farbe, schien hierher zu gehören; er war leichter als Wasser.

Die von einer Rinde umschlossenen Steine boten in ihrem Innern keine Spur von strahligem Gefüge; die Rinde war dünn, meistens gelblichweifs, zuweilen bräunlicher auf der Aufsenseite, und auf der innern gesättigt gelblichweifs; der Kern war endlich ein Gemisch von Cholesterin, Galle und der färbenden Substanz, welche letztere vorherrschte. Eine Bemerkung, welche aus dieser Prüfung hervorgeht, ist die, dafs die färbende Substanz der Galle der einzige zusammensetzende Theil, oder auch die Hauptgrundlage der Kerne der Gallensteine, zu seyn scheint.

J. F.

(Aus dem Journal de chimie médicale, Sept. 1834.)

Das Gehirn in chemischer und physiologischer Hinsicht.

Eine der Akademie der Wissenschaften zu Paris am 30. Juni 1834 vorgelegte Abhandlung

von

Hrn. *Couerbe.*

Das Nervensystem ist, wie man weifs, aus dem Gehirn, dem kleinen Gehirn, dem Rückenmark und den Nerven zusammengesetzt. In dieser Abhandlung ist nur von dem Gehirn des Menschen die Rede. Das Gehirn, *cerebrum*, ist ein sehr voluminöses Organ, in welchem der Mittelpunkt unserer Gedanken, unseres Willens und unseres Geistes seinen Sitz zu haben scheint. Das chemische Studium desselben dürfte deshalb einiges Interesse bieten, zumal wenn es über verschiedene, zum Theil von verrückten, dummen etc., als auch

von im normalen Zustande befindlichen Individuen abstammende Gehirne angestellt worden ist; vergleichende und mit Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen würden vielleicht sehr wichtige physiologische Punkte aufhellen und die geeigneten Mittel bieten, die Krankheiten dieses Organs zu bekämpfen. Dies ist das Ziel, welches Herr Couerbe sich vorsteckte. Er hat seine Arbeit in 3 Theile getheilt.

Der erste beschäftigt sich mit der anatomischen Beschreibung des Gehirns etc. Der zweite schliefst die chemische Analyse des Gehirns ein, nebst einer geschichtlichen Notiz von dem, was man in dieser Hinsicht in der Chemie gethan hat. Der dritte bezieht sich auf theoretische Betrachtungen, die sich auf seine Versuche stützen.

Wir werden uns hier nur mit den Arbeiten des Herrn Couerbe beschäftigen, welche den wesentlichsten Theil der zweiten Reihe seiner Arbeit darthun wird.

Hirnsubstanz, durch ein Microscop von einer sehr starken Vergröfserung gesehen. Sie scheint aus elliptischen Kügelchen zusammengesetzt, allein der Umfang der Kügelchen ist nicht derselbe für die weifse Substanz, wie für die graue: diese zeigt durchgängig gröfsere Kügelchen. Diese Kügelchen sind gerinnbar durch Säuren, wie die der Milch, des Bluts und einer grofsen Zahl anderer Substanzen.

Chemische Analyse des Gehirns. Diese Analyse wurde schon von mehreren Chemikern, wie Jourdan, Fourcroy, Vauquelin, John, Gmelin etc., veranstaltet. Ohne in irgend eine Einzelnheit der bekannten Untersuchungen uns einzulassen, wollen wir gleich zu der des Herrn Couerbe übergehen.

Nach diesem Chemiker enthält das Gehirn:

1) Ein gelbes pulverförmiges Fett, *Stearoconot (stéaroconote).*
2) Ein gelbes elastisches Fett, *Cerancephalot (cérancéphalote).*
3) Ein röthlichgelbes Oel, *Eleancephol (éléancéphol).*

4) Eine weiſse fettige Substanz, *Cerebrot (cérébrote).*

5) *Cholesterin (cholestérote).*

Dann die von Vauquelin aufgefundenen Salze, die Milchsäure, den Schwefel, den Phosphor, welche Theile obiger Fette ausmachen.

Bevor das Gehirn nach und nach den verschiedenen Behandlungen unterworfen wurde, wurde es von seiner häutigen Einhüllung befreiet, mit kaltem Wasser gewaschen, und so viel als möglich das Blut, von welchem es sich durchgängig imprägnirt zeigte, daraus gesondert; hierauf wurde es mit Aether durchknetet, in der Kälte mit demselben macerirt und durch ihn von allem Löslichen erschöpft. Die erste Behandlung lieferte eine wenig Fett enthaltende Auflösung: es schien, als wenn der Aether sich darauf beschränkt hätte, die Feuchtigkeit des Gehirns auszuscheiden, welche, indem man den Aether abgoſs, zugleich mit abfloſs. Die zweite Behandlung lieferte eine an Fett reichere Lösung, die nur Spuren von Feuchtigkeit enthielt. Vier Macerationen mit Aether reichten gewöhnlich hin, um dem Gehirn alle fettartigen Substanzen zu entziehen.

Nach dieser Behandlung (A) wurde das Gehirn der Wirkung des kochenden Alkohols von 40° unterworfen; die kochende Lösung wurde jedesmal filtrirt und dieses so oft wiederholt, bis durch Ruhe und Erkältung kein Niederschlag mehr erhalten wurde: es blieb nur eine zusammenklebende fibröse Masse übrig, welche Herr Couerbe *Nevrileine (névrileine)* nennt.

Die filtrirten und erkalteten alkoholischen Lösungen wurden vereinigt, um das Pulver daraus auszuscheiden, welches mit kaltem Aether gewaschen wurde, um das in diesem Mittel lösliche Fett davon zu befreien, ein Fett, welches fähig ist zu krystallisiren und welches ganz dem ähnlich ist, das sich in der ätherischen Lösung findet und das *Cholesterot* darstellt.

Das so erhaltene Pulver ist sehr rein und weifs, und zeigte sich, indem es ausgetrocknet wurde, schwach durchscheinend, hierauf ganz das Ansehen des gereinigten Wachses annehmend.

Der Alkohol, aus dem sich dieses weifse Pulver niederschlug, gab abgedampft dasselbe Pulver, begleitet von einer fettartigen Substanz, die durch Aether davon getrennt wurde, und welche diejenige zu seyn schien, welche Vauquelin bezeichnet hat, und in der er Phosphor vorfand. Hr. Couerbe nennt sie *Cerebrot.*

Gegen das Ende der Abdampfung des Alkohols sah man sich eine Art flüssigen Fetts absetzen, welches nicht die weifse fettartige Substanz mehr ist; es löste sich in Aether und bildete sich bei der freiwilligen Verdunstung des Lösungsmittels in Oel um. Der Rückstand, selbst der alkoholische, enthält nur Osmazom, eine freie Säure und unorganische Salze.

Die ätherische Lösung (A) wurde destillirt, sowohl um den Aether wie die in ihm gelösten Substanzen zu erhalten, welche letztere man in ein Schälchen abgofs, um die Verdunstung des Aethers zu vollenden. Die fettartigen Substanzen, welche man erhielt, boten sich in ziemlicher Menge in der Gestalt einer weifslichen, fast gleichartigen Masse, von wachsartig klebriger Consistenz, zuweilen auch eine körnige, weifsliche, fast ganz aus Cerebrot bestehende fettartige Substanz darstellend. Diese Eigenthümlichkeit zeigte sich stets, wenn man mit dem Gehirn von gesunden Individuen operirte. Vermittelst einer geringen Menge Aethers nahm man die fettartige Substanz wieder auf, welche er vollkommen löste, wenn sie ohne jene weifse körnige Materie vorhanden war, wo nicht nur einen Theil davon. In beiden Fällen fand sich stets dieses Cerebrot in der Masse, gesondert von den andern

Bestandtheilen, die es begleitete, wenn man sie aus dem Gehirn gesunder Individuen extrahirt; im Gegentheil aber zu sehr vermischt mit denselben, um in einem kleinen Verhältnifs von Aether auflöslich zu werden, wenn die Substanzen von dem Gehirn Verrückter abstammten.

Sobald also der Aether eine weifse Substanz hinterläfst, sondert man dieselbe durch Filtration, löst er aber das Ganze, so dampft man ab, um aufs Neue die Substanz zu erhalten; hierauf unterwirft man dieselbe der Einwirkung des kochenden Alkohols, welcher 3 fettartige Substanzen löst, unter deren Zahl man das Cerebrot findet, und läfst ein festes, gelbes, dem Wachse ähnliches Fett zurück. Dieser Körper ist so gut als gänzlich unauflöslich in Alkohol; man wäscht ihn mehrere Male mit kochendem Alkohol aus, um ihn von den fremdartigen Beimengungen zu befreien. Dieser Rückstand ist noch nicht ganz rein; er enthält einen andern eigenthümlichen gelben Körper, den man durch kalten Aether sondert, der den gröfsten Theil der Masse löst und einen Rückstand in der Form eines braunen Pulvers hinterläfst. Indem man filtrirt und mit Aether auswäscht, hierauf die ätherische Lösung abdampft, erhält man jede der beiden Substanzen für sich.

Der in Aether lösliche Theil ist von einer fahlgelben Farbe, und läfst sich nie so austrocknen, dafs er pulverisirt werden könnte; der andere besitzt eine minder dunkle Farbe, läfst sich sehr vollkommen austrocknen und in ein feines Pulver verwandeln: der Verf. nennt den ersten *Cerancepholat (céranćépholate)*, den zweiten *Stearoconot (stéaroconote)*.

Was die in Alkohol gelöst enthaltenen Substanzen betrifft, so filtrirt man die Lösung über Thierkohle und überläfst sie in einem schicklichen Gefäfse sich selbst, wo sie eine beträchtliche Quantität von sehr weifsen fettglänzenden Krystallen absetzen wird; man prefst sie zwischen feiner Lein-

wand aus, dampft den Alkohol ab und erhält so eine neue Quantität Krystalle, die man auf dieselbe Weise von der Flüssigkeit befreit und sie den ersteren beigibt. Wenn der Alkohol sich durch mehrmalige Concentrationen geschwächt hat, so bemerkt man, dafs er sich trübt und dafs aus ihm noch dieselben Krystalle sich absetzen, gemengt mit dem rothen Oele, welches sich auf den Grund des Gefäfses niederschlägt, und wovon die Darstellung in reinem Zustande keine leichte Aufgabe ist. Oft tritt es mit den festen Substanzen, welche ihm die Consistenz und das Ansehen eines oder mehrerer Fette geben, in Verbindung. Um zur Sonderung des Oels zu gelangen, unterwirft man es einer gelinden Pressung zwischen Leinwand, durch welche dasselbe sammt Alkohol, die Krystalle zurücklassend, hindurchgeht. Dieser Alkohol ist von dem Oel, das er beigemischt enthält, getrübt.

Man fügt ihm eine gewisse Menge Aether zu, welcher das Oel löst und die Flüssigkeit aufhellt, indem man die letztere der freiwilligen Verdunstung überläfst. Der Aether verflüchtigt sich langsam, hält die krystallinische Substanz in Lösung, und gestattet so dem Oel, in dem Mafse als es sich bildet, sich auf dem Boden anzusammeln. Wenn die Lage dick genug ist, so hebt man sie mit einem Stechheberchen ab und filtrirt sie. In diesem Zustande ist es rein und röthlich von Farbe. Es ist dies das Oel, welches Hr. Couerbe *Eleencephol (éléencephol)* oder *Gehirnöl* nennt.

Den vorherrschenden Antheil des Gehirns, den Rückstand nämlich, der nach dem Auszuge durch Aether und Alkohol bleibt und welchen der Verf. *Nevrileine (nevriléine)* genannt hat, angehend, so ist derselbe theils aus Eiweifs, geronnenen Kügelchen und einer häutigen in Kali löslichen Substanz zusammengesetzt. Wir wollen nun jeden dieser Stoffe einer besonderen Prüfung unterwerfen.

Vom Cerebrot.

Es scheint, dafs Vauquelin diese Substanz, welche er unter dem Namen *weifse Fettsubstanz* angeführt hat, gut gekannt habe; später nannte Kühn dieselbe *Myclocon;* nach einigen Charakteren, die Vauquelin seiner weifsen Fettsubstanz beilegt, scheint es jedoch, dafs er dieselbe nicht rein erhalten hat, indem er sagt, dafs sie schmelzbar und klebrig sey, während das Cerebrot doch unschmelzbar ist und das Papier nicht befleckt. Bei gelindem Feuer ausgetrochnet wird es zerreibbar und kann in Pulver verwandelt werden; in kochendem Alkohol ist es löslich, und in kaltem nur in geringer Menge. Seine Darstellung ist auf diese Eigenschaft gegründet. Die Lösung von Kali oder Natron saponificirt es nicht, eine Eigenschaft, die Vauquelin nicht entgangen ist.

Es enthält dieser Körper Phosphor und Schwefel. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Kohlenstoff	67,818
Wasserstoff	11,100
Stickstoff	3,399
Schwefel	2,138
Phosphor	2,332
Sauerstoff	13,213

Vauquelin erwähnt den Schwefel in diesem Körper nicht.

Cerancephalot (Gehirn-Wachs).

Fest, braun, unlöslich in Alkohol und Wasser, löslich in 25 Theilen kalten Aethers; durch Wärme erweicht es sich, ohne in völligen Fluſs zu gerathen; ausgetrocknet ist es so elastisch wie Kaoutschuk. Vauquelin erwähnt nichts von diesem Körper, aber Kühn scheint ihn beobachtet zu haben. Die Schwefelsäure greift das Cerancephalot sehr schwierig

an; die Salpetersäure zerlegt es in seine Elemente und verwandelt den Schwefel und den Phosphor in Schwefelsäure und Phosphorsäure. Es ist zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	66,362
Wasserstoff	10,034
Stickstoff	3,250
Phosphor	2,544
Schwefel	1,959
Sauerstoff	15,850.

Stearoconot.

Fettsubstanz, welche sich mit der vorhergehenden gemischt findet. Es ist unschmelzbar, von fahler Farbe, geschmacklos, gibt beim Verbrennen eine saure (?) Kohle. Weder Alkohol noch Aether lösen es auf; dennoch ist es vermittelst des Aethers ausgezogen worden, ohne Zweifel in Folge der angewandten Masse und seiner Verbindung mit den andern Substanzen. Die fetten und flüchtigen Oele lösen es leicht auf, was seine Gegenwart in der ätherischen Lösung (A) erklärt. Die Salpetersäure löst es kurz nach der Aufkochung; es erscheint in der Gestalt eines weifsen, sauren, in kochendem Alkohol löslichen, daraus in kleinen Blättchen, ähnlich denen der Margarin- und Stearinsäure, krystallisirenden Fettes wieder. Dieses Stearoconot ist zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	59,832
Stickstoff	9,352
Wasserstoff	9,246
Phosphor	2,420
Schwefel	2,030
Sauerstoff	17,110.

Eleancephol.

Röthliche Flüssigkeit von unangenehmem Geschmack, löslich in allen Verhältnissen in Aether, den fetten und den flüchtigen Oelen und in Alkohol. Mit Hülfe der Wärme löst sie ziemlich gut die übrigen Stoffe des Gehirns, welche ihr Consistenz geben. Die Zusammensetzung ist der vorhergehenden ähnlich.

Gehirn-Cholesterin *(Cholestérine cérébrale).*

Fettartige, krystallisirbare Masse, welche nach den Schriftstellern als eine Folge der Krankheits-Veränderungen zu betrachten ist. Die sich gleichbleibende und beträchtliche Menge, welche Hr. Couerbe davon in dem Gehirn fand, macht im Gegentheil jedoch glauben, dafs es ein in unserm Organismus sehr verbreiteter organischer Stoff ist. Man weifs, dafs die Herren Denis und Boudet ihn in dem Blute gefunden haben. Das Gehirn-Cholesterin ist in nichts von dem Cholesterin der Gallensteine verschieden. Seine Analyse gab dieselben Resultate:

Kohlenstoff	84,895
Wasserstoff	12,099
Sauerstoff	3,006.

Diese Analyse zeigt sich etwas verschieden von der des Herrn Chevreul, wovon hier das Verhältnifs:

Kohlenstoff	85,095
Wasserstoff	11,880
Sauerstoff	3,025.

J. F.

(Im Auszuge des Journal de chimie médicale etc., Sept. 1834.)

Zweite Abtheilung.
Botanik und Pharmakognosie.

Notiz über Semen Cinae;

von

Fried. Bassermann in Mannheim.

Von einem Freunde, welcher seit 14 Jahren Reisen in das innere Rufsland macht, erhielt ich folgende Notiz über Semen Cinae, welche ich der Veröffentlichung werth halte:

»dafs die Bucharen und Kirgisen ihn aus den Umge-
»bungen von Turkestan von einer wildwachsenden
»Pflanze, Dschusan (Artemisia), sammeln, die beson-
»ders gut fortkommt in den Sandsteppen Kara und
»Kisil, und, obgleich bitter, fast das einzige Futter
»der Pferde und Kameele dort ausmacht. Die Caravanen
»bringen den Semen Cinae auf die Tauschmärkte von
»Troitzk, Orenburg, Petropawlowsk und Semipalatinsk.
»Nach St. Petersburg kommt er über Nischni Nowgorod.«

Der Semen Cinae, von welchem hier die Rede ist, ist der sogenannte Aleppische oder Levantische. Ich wollte schon längst diese Bezeichnung als unpassend rügen, da man ihn gar nicht aus der Levante beziehen kann, sondern immer über Petersburg, und schlage hiemit vor, ihn *Semen Cinae moscoviticum* zu nennen.

Die deutsche Coloquinte;

von

Prof. *Dierbach.*

Die Pflanze, von welcher ich hier einige Notizen mitzutheilen wage, gehört zu den ältesten, deren die Geschichte

des deutschen Feld- und Gartenbaues gedenkt, die allem Ansehen nach auch noch immer hie und da cultivirt wird, aber von den Botanikern und Aerzten lange vergessen oder übersehen wurde.

Wer nur einigermaſsen mit der älteren Geschichte unsers Vaterlandes bekannt ist, dem wird es nicht fremd seyn, daſs in den ersten Jahrhunderten der christlichen Zeitrechnung Künste und Wissenschaften in Deutschland kaum bekannt waren, oder doch in sehr rohem Zustande sich befanden. Einer der ersten Beschützer und Beförderer derselben war Karl der Groſse (geboren 742 zu Ingelheim bei Mainz, gestorben am 28. Januar 814), der durch so viele glänzende Eigenschaften ausgezeichnet, die ihn über seine Zeitgenossen erheben, auch als der wahre Begründer und Stifter des deutschen Gartenbaues angesehen werden kann, zu dessen Unterstützung und Belebung ihn besonders brittische Benedictiner Mönche vermochten, die damals und zwar nicht mit Unrecht für vorzügliche Kenner der Wissenschaften galten und Karls ganzes Vertrauen besaſsen. Von ihnen mag wohl eigentlich jenes berühmte *Capitulare de Villis* abstammen, in welchem die Gewächse einzeln aufgezählt werden, die nach dem Willen des Herrschers in den Gärten der kaiserlichen Pfalzen werden sollten. Hier kommen denn nun auch *Coloquinten (coloquintides)* vor, die den Auslegern jener alten Urkunde nicht wenig Mühe machten, denn die gewöhnliche Coloquinte (Cucumis Colocynthis L.) kann damit unmöglich gemeint seyn, indem sie aus den wärmeren Gegenden Asiens und Afrika's stammend nimmermehr in Deutschland unter freiem Himmel gezogen werden kann, und von Treibhäusern oder ähnlichen Anstalten zur Cultur der Gewächse wärmerer Himmelsstriche war damals überall noch keine Rede. Selbst der berühmte und kenntniſsreiche Sprengel gibt darüber

keinen Aufschlufs, indem er *) jene Coloquintides ganz kurz mit einem Fragezeichen abfertigt, ohne sich auf eine nähere Erörterung einzulassen.

Indessen hat doch schon der alte deutsche Botaniker Hieronymus Tragus, der im 16ten Jahrhundert lebte, die hier in Rede stehende Pflanze deutlich und genau unter dem Namen *deutsche Coloquinte* beschrieben; seine Nachrichten darüber sind so interessant, dafs ich das Wesentlichste davon mittheilen will. Er beschreibt zuvörderst die orientalische Coloquinte und setzt dann hinzu, von dieser sey die *deutsche Coloquinte* durchaus verschieden, sowohl in Hinsicht der Blätter und Frucht, als wie überhaupt der ganzen Gestalt nach. In Speier werde sie von Einigen aus Liebhaberei gezogen; ihr Saame sey breit wie bei den Citrullen; ihre Blätter seyen nicht aschgrau, sondern schwärzlich, rauh, an Gestalt denen der gelben Cucumern ähnlich. Die Stengel, sagt er ferner, sind rund und rauh, sie kriechen umher wie die der Zaunrübe, nicht leicht winden sie sich an etwas hinauf, breiten sich aber mit ihren Ranken so sehr aus, dafs sie eine weite Strecke Feldes um sich her bedecken. Sie haben zweierlei Blumen, die denen des Kürbisses ähnlich sehen, eine Form derselben hat kein Knöpfchen (germen) und bringt auch keine Frucht (flor. masculus), aus der andern aber bilden sich die Coloquinten, die eine birnförmige Gestalt haben und so grofs sind wie Regelsbirnen. Wenn sie im Herbste zeitig sind, so haben sie eine schön gelbe Farbe, sind innen schwammig, mit vielen Saamen angefüllt und sehr bitter. Die Pflanze wächst gerne an sandigen feuchten Orten, und gedeiht so gut, dafs Tragus nicht selten von einem einzigen Stocke 200 solcher Coloquinten erhielt.

*) Geschichte der Botanik Bd. I. S. 196.



Wenn man, bemerkt Tragus ferner, sich der Coloquinten bedienen will, so sind diese deutschen den fremden vorzuziehen, da sie gelinde und gefahrlos sowohl die Galle als den Schleim ausführen. Beim Gebrauche soll man eine reife Coloquintenfrucht aushöhlen, das Mark nebst den Saamen mit einem Becher Wein übergiefsen, 24 Stunden lang stehen lassen, dann auspressen, dann Abends beim Schlafengehen trinken, worauf am nächsten Morgen ein gelinder Durchfall erfolge, durch den die Unreinigkeiten, Schleim, Galle u. s. w., gehörig ausgeführt würden.

Lobelius, der etwas später als Tragus lebte, kennt dieselbe Pflanze und erinnert, dafs sie in Deutschland, Frankreich und England gezogen werde, wo sie im September reife; aber er hält sie keineswegs für ein, der wahren orientalischen Coloquinte vorzuziehendes Purgirmittel; auch kennt er mehrere Varietäten derselben, worunter vielleicht eigene Arten sich befinden möchten. Dodonaeus bildet unsere deutsche Coloquinte unter dem Namen *Cucurbita silvestris* ab, und redet ebenfalls von ihrer Bitterkeit, so wie von ihren Purgirkräften. In dem Pinax des Caspar Bauhin (S. 313) heifst sie *Colocynthis pyriformis* seu *Pepo amarus*.

Erwägt man alles das, was über die deutsche Coloquinte von den alten Schriftstellern gesagt wird, so läfst sie sich am füglichsten auf *Cucurbita ovifera L. varietas pyriformis Seringe* beziehen, deren Mutterpflanze um Astrachan wild wachsen soll; in Frankreich zieht man sie oft, und zwar unter dem Namen Cougourdette; es scheint davon Spielarten zu geben, die keineswegs so bitter sind, wie die alten Botaniker angeben.

Wohl zu unterscheiden von dieser ist übrigens die kleine (Coloquinelle) oder falsche Coloquinte (fausse Coloquinte) der Franzosen (Cucurbita Colocyntha, Risso II. 377.), die auch

Orangine heifst, eine kugelige Gestalt hat und in Hinsicht der Gröfse und Farbe mit den Citronen oder Pomeranzen übereinkommt, weshalb sie Willdenow Cucurbita aurantia nannte.

Dritte Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Beobachtungen über das Cyankalium als Arzneimittel;

von

Félix Boudet.

Das Cyankalium ist seit einigen Jahren als ein wahres Specificum gegen Nevralgie betrachtet worden. Sowohl äufserlich wie innerlich angewendet ist die vorgeschriebene Gabe immer sehr klein, und es ist deshalb von der gröfsten Wichtigkeit, dafs seine Zusammensetzung, von der seine Wirkung abhängt, immer gleich sey, denn die geringsten Abweichungen darin könnten die gefährlichsten Folgen für den Kranken haben. Um hiervon eine Idee zu geben, mag es genügen, sich der Beobachtungen zu erinnern, welche Herr Dr. Trouvé an der 2ten medicinischen Schule zu Caen an Herrn Orfila berichtet hat, und welche in dem Journal de chimie médical (t. X. pag. 23) bekannt gemacht worden sind.

Man kann aus diesem Beispiel den grofsen Unterschied in der Wirkung beurtheilen, welcher zwischen dem feuchten, nach der ältern Verfahrungsart dargestelten, und dem trock-

nen frischen Cyankalium existirt, und zu welchen Gefahren dieser Unterschied Anlafs geben kann.

Wenn man zu der Beobachtung des Dr. Trouvé noch alle die Ursachen zählt, welche während oder nach seiner Darstellung die Zusammensetzung des Cyankaliums verändern können, und dies immer auf Kosten seiner Wirksamkeit, so wird Jedermann die nöthige grofse Aufmerksamkeit einleuchten, welche dieses Arzneimittel bei der Darstellung und Anwendung erheischt.

Man weifs durch die Versuche der Herren Pelouze und Geiger, dafs eine concentrirte Auflösung des Cyankaliums bei abgehaltener Luft zum Kochen gebracht, sich lediglich durch die erhöhte Temperatur auf diese Weise zersetzt, dafs ein Mischungsgewicht des Cyanürs, mit 4 (? d. R.) Mischungsgewichten Wasser behandelt, zum Theil in sich verflüchtigendes Ammoniak und in ameisensaures Kali sich verwandelt.

Die gleiche Auflösung an der freien Luft abgedampft, läfst langsam, aber ununterbrochen Blausäute entweichen, indem sich kohlensaures Kali und Ammoniak, ameisensaures Kali und eine geringe Quantität blausaures Ammoniak etc. bilden, lauter Producte, deren Eigenschaften in keiner Beziehung stehen mit denen des Cyankaliums.

Im festen Zustande zersetzt sich dieses Cyanür, wenn es in einem schlecht verkorkten Glase aufbewahrt oder wenn dasselbe öfter geöffnet wird, in sich verflüchtigende Blausäure und in kohlensaures Kali, letzteres auf Kosten dos Kohlensäuregehalts der Luft. Diese Umbildung schreitet rasch vor, wenn das Salz feucht ist.

Dies festgestellt, wenden wir uns zur gewöhnlichen Darstellungsart des in der Medicin angewendeten Cyankaliums, welche darin besteht, das geglühte einfach Cyaneisenkalium

aufzulösen, zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, so sehen wir, dafs während der Operation ein gewisser Antheil des Cyanürs völlig zersetzt werden mufs, und dafs dieser Antheil nach der Schnelligkeit des Abdampfens, der angewandten Temperatur, der Menge, in welcher man operirt, variiren mufs; so dafs man mit einem Worte weder ein reines Product, noch solche erhalten kann, die zu einander völlig identisch wären. Hieraus folgt, dafs wenn man ein so dargestelltes Cyanür anwendet, man mehr oder weniger bedeutender Unsicherheit ausgesetzt ist.

Nehmen wir nun an, dafs ein Arzt, nachdem er seinem Patienten einen Gran des Cyankaliums ohne den gewünschten Erfolg zu erhalten verabreicht hat, die Gabe nach und nach zu 2, 3 und selbst zu 4 Gran erhöhet habe; ist das Cyanür feucht und zersetzt, so können diese 4 Gran wohl nur 2 Gran des unzersetzten Cyanürs entsprechen und somit einen für sich dastehenden Erfolg hervorbringen; wenn nun aber, nachdem man von dem so zersetzten und feuchten Mittel Gebrauch gemacht hat, für denselben Kranken die nämliche Gabe des trocknen und reinen Cyanürs angewendet wird, so kann dieser, von mehreren Umständen, die ein Jeder sich ohne Mühe wird einbilden können, abhängige einfache Wechsel die Kraft des Mittels verdoppeln, was die traurigsten Zufälle verursachen würde.

Es gibt jedoch ein Mittel diesen Gefahren vorzubeugen; dieses besteht sehr einfach darin, sich künftig zum medicinischen Gebrauche nur des geschmolzenen (d. h. durch Schmelzen, auf trockenem Wege, erhaltenen; d. R.) Cyankaliums zu bedienen.

Wenn man die Retorte zerbricht, in welcher man das Cyaneisenkalium geglüht hat, so findet man eine Masse von Cyankalium und dem vierfach-gekohlten Eisen. Zerbricht

man dieselbe mit Vorsicht, so kann man, wie dies Herr Robiquet beobachtet hat, davon eine gewisse Menge geschmolzenen Cyankaliums in weifsen, festen Bruchstücken absondern, welches vollkommen rein ist und welches unmittelbar zum medicinischen Gebrauch verwendet werden kann. Dieses so erhaltene Cyanür, nur eine beschränkte Oberfläche der Wirkung der Luft darbietend, sollte ausschliefslich nur zum medicinischen Gebrauche aufbewahrt werden, denn es ist das einzige, welches mit Sicherheit angewendet werden kann; aber in dieser Form ist auch seine Wirkung, so wie wie alle seine Eigenschaften vollständig und rein vorhanden, so dafs es von Seiten der Aerzte, welche davon Gebrauch machen wollen, die sorgsamste Aufmerksamkeit und Umsicht erfordert.

(Journal de pharmac. Sept. 1834. p. 531.)

Cyangold.

Herr Oscar Figuier, Apotheker zu Montpellier, dessen Vater die Wissenschaft mit mehreren wichtigen Untersuchungen über die Goldpräparate bereichert hat, zeigt seinerseits einige interessante Bemerkungen über eine Zusammensetzung, wovon dieses Metall die Grundlage ist, an. Wir werden von dem Cyangold reden, von welchem Salze Herr Pourché so vortheilhafte Erfolge in der Behandlung der Syphilis und der Drüsen erhalten hat. Herr O. Figuier zeigt an, das Chlorgold durch das Cyankalium zu zersetzen, wie dies auch andere Chemiker schon empfohlen haben; allein diese Darstellung erfordert verschiedene Vorsichtsmafsregeln, welche er für das Gelingen und für die Reinheit des Products als unerläfslich empfiehlt. Zunächst hat man hiernach sich zu

versichern, dafs das Chlorgold neutral sey, welches man dadurch erreicht, dafs man dasselbe mehrere Male umkrystallisirt, bis die Auflösung neutral erscheint. Die 2te zu erfüllende Bedingung ist, nur von einem nicht alkalischen Cyankalium, welches völlig frei von ameisensaurem und kohlensaurem Kali ist, Gebrauch zu machen. Dasjenige, welches nach der hinreichenden, in einem verschlossenen Gefäfse statt gehabten Glühung des Cyaneisenkaliums zurückblieb, und welches ein spiegelndes Ansehen hat, bietet den gewünschten Vortheil; man löst es schnell in Wasser auf, welche Lösung dann zur Darstellung des Cyangoldes dienen kann. Man fügt dieselbe der Chlorgoldlösung mit der gröfsten Vorsicht so lange zu, als ein Niederschlag statt hat, dabei jeden Ueberschufs von Cyankalium vermeidend, indem man das Cyangold dadurch wieder als Doppelt-Cyangold lösen würde. Das mit reinem Wasser gewaschene Cyangold wird, geschützt gegen die Einwirkung des Lichts, getrocknet und zum Gebrauche aufbewahrt.

Herr Pourché wendet es gewöhnlich an, indem er es mit dem feinsten Pulver der Veilchenwurzel vermischt auf der zuvor mit Alkohol gewaschenen und darauf gut getrockneten Zunge einreibt; wir lassen hier das Verhältnifs dieser Mischung folgen:

Cyangold	1 Gran
Pulverisirte Veilchenwurzel	3 »

Für die Pillenform schreibt er vor:

Cyangold	1 Gran
Seidelbastextract	3 »
Eibischwurzelpulver	q. s.

Zu Pillen von 5 Gran.

Endlich schlägt er für Kinder folgende Art der Verabreichung vor:

Cyangold	1 Gran
Erweichte Chocolade	q. s.

dafs daraus Kügelchen von 5 bis 6 Gran angefertigt werden können. Welches nun auch die gewählte Form sey, so mufs man immer mit einer Gabe von $^1/_{18}$ Gran anfangen und stufenweise mit derselben vorschreiten.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Zusammensetzung rathen wir, diese Mischungen nur kurz vor dem Gebrauche anzufertigen.

ANNALEN DER PHARMACIE.

XIII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Weitere Erfahrungen über das Vorkommen des Arseniks in mehreren pharmaceutisch-chemischen Präparaten, und über die leichteste Methode zur Darstellung der reinen Salzsäure, nebst Beschreibung eines in pharmaceutischen Laboratorien brauchbaren beweglichen Ofens;

von

Dr. *H. Wackenroder*, Professor zu Jena.

Auf die jetzt häufige nachtheilige Verunreinigung der sogenannten englischen Schwefelsäure mit Arsenik in Form der arsenigen Säure, habe ich vor kurzem in Buchner's Repertorium (vergl. auch diese Annalen Bd. XII. H. 2. S. 189) und im pharmaceut. Centralblatte wiederholt aufmerksam gemacht, und zugleich einige Verunreinigungen anderer Präparate, als Folge der Benutzung solcher Säure bei deren Darstellung, angezeigt. Insbesondere sind a. a. O. namhaft gemacht worden Acid. sulphuricum rectificatum, Acid. muriatic. purum, Acid. phosphoricum ex ossibus crudum und depuratum, Natrum phosphoricum, Phosphorus und Acid. phosphoricum purum. Diesem Verzeichnisse kann ich jetzt noch beifügen Oleum

Vitrioli fumans, Lac Sulphuris und Acidum sulphurosum. *) Auch haben sich mir aufs Neue ein Acid. sulphuricum rectificatum, aus dem südlichen Deutschland, und ein sehr schöner Phosphor, aus einer angesehenen chemischen Fabrik im nördlichen Deutschland, arsenikhaltig erwiesen.

Die erwähnte *rauchende* Schwefelsäure enthielt ziemlich viel Arsenik, aber kein Selen, und ist wahrscheinlich dadurch verunreinigt worden, dafs bei der Destillation derselben arsenikhaltige englische Schwefelsäure vorgeschlagen wurde. — Die Schwefelmilch, welche schon vor längerer Zeit in einer Apotheke vorgekommen ist, enthielt neben Eisen, Blei, Kupfer und Kieselerde auch so viel Arsenik, dafs dasselbe schon aus ungefähr 1 Scrupel des Lac Sulphuris mittelst ätzenden Ammoniaks ausgezogen und nach Verdampfen der Flüssigkeit aus dem Rückstande mit kohlensaurem Natron unter Wasserstoffgas deutlich auf die Weise reducirt werden konnte, die ich in Brandes Archiv Bd. 33. H. 2. genauer angegeben habe. **) Diese Schwefelmilch war ohne Zweifel aus einer nicht abgeklärten Auflösung der Schwefelleber mit ungereinigter englischer Schwefelsäure gefällt worden. ***) — Dafs das Arsenik auch in die schweflige Säure bei der Darstellung derselben mittelst Kupfers oder Quecksilbers übergehe, war im Voraus wenig wahrscheinlich, da keine Verbindung zwischen arseniger und schwefliger Säure bekannt ist. Die Ursache der Verflüchtigung der arsenigen Säure mufs

*) Eine, wahrscheinlich durch arsenikhaltige Schwefelsäure veranlafste, Verunreinigung der Essigsäure mit Arsenik erwähnt vor Kurzem Herberger in Buchner's Repertorium Bd. 49. S. 241.

**) Dieselben Verunreinigungen eines Lac Sulphuris fand auch ganz kürzlich Schindler; pharmaceut. Centralblatt Nr. 4. 1835.

***) Einige Male ist mir auch ein Lac sulphuris vorgekommen, in welchem sich wenigstens 25 Proc. Gyps befanden.

daher in der zur Entwickelung der schwefligen Säure nöthigen Temperaturerhöhung gesucht werden.

Die Verflüchtigung des Arseniks bei der Darstellung der Salzsäure erklärt sich dagegen leicht aus der Flüchtigkeit des Chlorarseniks, welche auch, wie ich in Buchner's Repert. a. a. O. angemerkt habe, für die Reinheit der Salzsäure noch nachtheilig ist, wenn die Säure im Woulfeschen Apparate, und zwar so bereitet wird, daſs die erste Gasleitungsröhre offen und unabgesperret bleibt. Um nun die Mittel ausfindig zu machen, durch welche eine Verunreinigung der Schwefelsäure mit Arsenik für die Darstellung der reinen Salzsäure vielleicht unschädlich gemacht werden könnte, haben wir in unserem Laboratorio mehrere Versuche angestellt. Zunächst wurde der Woulfesche Apparat angewendet, und auch die erste Communicationsröhre mit Wasser abgesperrt. Die Entwickelung der Chlorwasserstoffsäure geschah in einem langhalsigen Kolben aus 1 M. G. Kochsalz mit 1½ M. G. arsenikhaltiger englischer Schwefelsäure, die vorher mit 4 M. G. Wasser verdünnt worden. Während der Destillation erhitzte sich, wie gewöhnlich, die erste Flasche vermöge der heiſsen Wasserdämpfe stark; die zweite, zur Gewinnung einer ganz reinen Salzsäure bestimmte Flasche wurde dagegen kühl erhalten. Nachdem etwa die Hälfte der Salzsäure überdestillirt war, wurde die Destillation unterbrochen, und nun zeigte sich die Salzsäure in der ersten Flasche stark rauchend, schwach bräunlich gefärbt und von einer sehr groſsen Menge Arseniks (als arseniger Säure oder Anderthalb-Chlorarseniks) verunreinigt; die Säure in der zweiten Flasche, entstanden durch bloſse Absorbtion des Gases von Wasser, enthielt aber ebenfalls noch viel Arsenik. Es ergab sich also hieraus die Unmöglichkeit, das Chlorwasserstoffgas von seinem Arsenikgehalte durch das Hindurchströmenlassen durch die gleichzeitig übergehende wässerige Salzsäure ganz zu befreien. Da

aber vielleicht alles Chlorarsenik schon zu Anfang der Destillation übergegangen seyn konnte, so wurde der Rest der Salzsäure noch abdestillirt, nachdem mit dem Kolben drei neue Flaschen in Verbindung gesetzt, von denen nur die letzten beiden Flaschen mit Wasser zur Hälfte gefüllt worden, die erste Flasche aber leer gelassen war, da sie mir als Vorlage diente. Die Prüfung der Säure aus allen drei Flaschen nach beendigter Destillation zeigte, daſs die in wässeriger Form überdestillirte stark rauchende Salzsäure aus der ersten Flasche noch ziemlich viel, und die nicht rauchende Säure aus der zweiten Flasche gleichfalls ziemlich viel Arsenik aufgelöst enthielt, während das Wasser in der dritten Flasche kaum eine saure Reaction angenommen, und sich mithin auch frei von Arsenik gehalten hatte. Wenn also das Ergebniſs dieses Versuchs zeigt, daſs auch bis zu Ende der Destillation Arsenik mit übergeht: so kann auch eine periodische Destillation nicht schützen gegen die Beimischung des Arseniks, und das einzige Mittel zur Erzielung einer reinen Salzsäure bleibt die Benutzung einer *arsenikfreien* Schwefelsäure. Da es nun zu wissen wünschenswerth erschien, ob die Schwefelsäure nicht zweckmäſsig vor ihrer Anwendung gereinigt werden könnte, so wurden folgende Versuche angestellt. Ein Gemisch aus 49 Theilen (1 M. G.) englischer Schwefelsäure mit 18 Theilen (2 M. G.) Wasser wurde mehrere Tage lang mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, indem dieses Gas nur langsam auf das Arsenik einwirken konnte. Allmählig schlug sich sehr schleimiges Schwefelarsenik zu Boden, und als auch nach Verdünnung einer Probe durch Schwefelwasserstoff nichts mehr gefällt werden konnte, wurde die Filtration durch Sand in einem, unten mit Stückchen Holzkohle lose verstopften, Trichter vorgenommen. Eine schnellere Fällung des Arseniks und eine leichtere Filtration würde durch eine stärkere Verdünnung der Säure bewirkt worden seyn; diese wurde aber

absichtlich vermieden, um das dann nothwendig gewordene Verdampfen der Säure zu umgehen, das, wenigstens bei Darstellung gröfserer Mengen von Salzsäure, lästig werden könnte. Die filtrirte Säure wurde in einer Porcellanschale ein wenig erwärmt zur Entfernung des zurückgehaltenen Schwefelwasserstoffgases, und dann erst zur Entwickelung der Salzsäure in dem weiter unten angegebenen Apparate verwendet. Sowohl die mit Wasser überdestillirte Salzsäure in der Vorlage, als auch die durch Absorbtion des Chlorwasserstoffgases vom Wasser entstandene in der Flasche zeigten sich bei der Prüfung *völlig rein* von Arsenik. Eine Spur von Schwefelwasserstoff in beiden Arten der Salzsäure deutete aber auf eine noch sorgfältigere Entfernung des Schwefelwasserstoffs und ausgeschiedenen Schwefels aus der Schwefelsäure hin, als sie von uns durch ein etwa halbstündiges Erhitzen der Säure in einer Porcellanschale bewirkt worden war.

Die bei dieser Gelegenheit öfters wiederholten Darstellungen der Salzsäure aus verschiedenen Destillationsapparaten führten aufserdem zu der Ueberzeugung, dafs der immer etwas beschwerliche und in geschäftreichen Laboratorien der Gefahr des Zerbrechens exponirte Woulfesche Apparat nur dann vortheilhaft sey zur Darstellung der Salzsäure, wenn dieselbe mit *concentrirter* Schwefelsäure entwickelt wird. Sobald aber die Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden soll, was auch in manchem Betracht vorzuziehen ist, gestattet die Retorte das Ueberdestilliren der wässerigen Salzsäure viel eher, als die erste Gasleitungsröhre des Woulfeschen Apparates, ohne dafs dabei die Producte der Destillation *weniger* rein ausfielen. Die in liquider Form übergehende Salzsäure ist bei Anwendung beiderlei Apparate stark rauchend und aufser mit einer geringen Menge von Schwefelsäure sonst nicht verunreinigt, während die durch Absorbtion des Gases gewonnene gleiche Reinheit besitzt. Die erstere Säure kann

daher zu manchen Zwecken, z. B. zur Darstellung des Chlorbaryums, benutzt, oder auch bei einer folgenden Destillation wieder mit überdestillirt werden.

Obgleich nun das Verfahren zur Darstellung der reinen Salzsäure vielfältig besprochen und auch bekannt genug ist, so dürfte doch eine kurze Mittheilung unserer Verfahrungsweise, da sie sich durch ihre Einfachheit empfiehlt, nicht ganz ohne Nutzen seyn, besonders weil die Methode auch geeignet ist, nur kleinere Quantitäten dieser Säure zu bereiten. In eine gewöhnliche Retorte von guter Beschaffenheit werden 590 Theile (1 M. G.) Kochsalz geschüttet mit Beachtung der Reinerhaltung des Retortenhalses. Auf dasselbe wird durch eine weite Glasröhre, die unten ein wenig gebogen seyn, und auf welche ein kleiner Glastrichter gestellt werden kann, ein erkaltetes Gemisch von 735 Th. (1½ M. G.) englischer Schwefelsäure und 270 Th. (3 M. G.) Wasser gegossen, so dafs die Säure den Retortenhals nicht beschmutzt. Anstatt der englischen können auch 675 Th. nordhäuser Schwefelsäure und 330 Th. Wasser angewendet werden. Die eine, wie die andere Säure mufs zuvor, nach Verdünnung mit etwa 10 Theilen Wassers, mit Schwefelwasserstoffgas auf einen Arsenikgehalt geprüft worden seyn. Auch das Kochsalz darf natürlich weder Brom- und Iodmetalle, noch organische oder andere nachtheilige Beimengungen, wie Manganhyperoxyd, welches Chlor entwickeln würde, enthalten; geringe Beimengungen von Eisen sind unschädlich. — Die Retorte (vergl. die beigefügte Zeichnung Fig. 1) wird in einer Capelle mit *getrockneten* und noch lauwarmen Sande bis zum Stande ihres Inhaltes umgeben, und zwar in nur wenig geneigter Lage, damit das Ueberspritzen des kochenden Inhaltes ganz vermieden werde. Mit derselben wird nun verbunden eine ungefähr halb so grofse tubulirte Vorlage, welche theils zum Auffangen der übergehenden liquiden Salzsäure, theils zur Sicherung der

Operation dient. Sie wird während der Destillation nicht abgekühlt, damit so viel salzsaures Gas als möglich durch die in den Tubulus eingesetzte Gasleitungsröhre entweichen könne. Neben der Gasleitungsröhre, wenn nicht die Vorlage mit zwei Tubulus versehen ist, wird ein ziemlich enges, etwa 3 Fufs langes Sicherheitsrohr eingefügt und mit sehr wenig Wasser abgesperret. Um dieses Rohr in eine pafsliche Lage bringen zu können, mufs man dasselbe mit zwei knieförmigen Biegungen in entgegengesetzter Richtung versehen. (S. die Zeichnung.) Die Verkittung geschieht am schnellsten und sichersten mit einem steifen Fettkitt aus Bolus und Leinölfirnifs, welcher dick aufgestrichen, dann mit Streifen von Leinwand, die mit Eiweifs befeuchtet und mit zerfallenem gebranntem Kalk bestäubt worden, belegt, und zuletzt noch durch regelmäfsiges Umwinden von feinem Bindfaden um die Streifen vollkommen befestigt wird. Damit das salzsaure Gas mit dem Oele des Kittes so wenig als mögiich in unmittelbare Berührung komme, und dadurch eine Färbung der Säure veranlafst werde, legt man vor der Verkittung auf die gröfseren Fugen einen zusammengedrückten Papierstreifen, und befestigt die beiden Röhren in dem Tubulus mit Stückchen von Korkholz. Die Gasleitungsröhre geht durch einen nicht ganz dicht schliefsenden Kork in die Flasche, worin sich das Wasser zur Absorbtion des salzsauren Gases befindet, und welches, gemäfs der verlangten Concentration der Säure, 400 bis 600 Theile betragen kann, die Flasche aber nur bis zu $^2/_3$ anfüllt. Die leichte Absorbtion des Chlorwasserstoffs durch Wasser gestattet, und die gleichzeitige Zunahme der Flüssigkeit an specifischem Gewicht verlangt, dafs die Röhre etwa nur einen bis anderthalb Zoll in das Wasser eintauche. Ein starker Druck im Innern des Apparates würde die Gaszuströmung in die Flasche erschweren, weshalb auch der äufsere, rechtwinkelige Schenkel des Rohrs nur um 1 bis 2 Zoll tiefer

stehen mufs, als das Sicherheitsrohr in der Vorlage. Zur Ableitung der vielen freiwerdenden Wärme wird die Flasche in kaltes Wasser, oder auch Schnee oder Eis gestellt. Bei solcher Construction des Apparates (vergl. die Zeichnung) entweicht kein salzsaures Gas in die Luft, so lange das vorgeschlagene Wasser nicht stark gesättigt worden; es kann ferner kein Zurücktreten der Flüssigkeit aus der Flasche in die Vorlage stattfinden bei und gleich nach der Destillation, was ohne die Sicherheitsröhre immer erfolgt; und endlich kann bei etwa zu starker Erhitzung zu Anfang der Destillation nicht leicht ein Unfall eintreten. Die Retorte kann ziemlich angefüllt seyn, wenn nur anfangs *sehr gelindes* Feuer gegeben und dieses erst dann verstärkt wird, wenn die Gasentwickelung nachläfst. Der Inhalt der Retorte wird *völlig flüssig*, und kann leicht in beständigem, mäfsigem Kochen erhalten werden. Wird derselbe wieder fest und kocht er mit Aufwerfen *zäher* Blasen, so ist die Operation als beendigt anzusehen. Nach Verlauf einiger Stunden, ehe noch der Retorteninhalt ganz erkaltet ist, wird in die herausgehobene Retorte heifses Wasser gegeben, und so das saure schwefelsaure Natron viel leichter, als durch blofses kaltes Wasser aufgelöst.

Diese Destillation geht, wie alle ähnlichen, leicht und schnell von Statten, wenn die Retorte nur mit einer dünnen, oben etwa ½ Zoll dicken Lage von Sand umgeben, und die Capelle nur aus starkem Eisenblech verfertigt ist. Eine solche Capelle eignet sich auch sehr gut zu Sublimationen, z. B. von Mercurius dulcis, und die Ersparnifs an Zeit und Holzkohlen ersetzt vollkommen die von Zeit zu Zeit nöthige Erneuerung der Capelle, oder hauptsächlich nur des angenieteten Bodens derselben. Solche bewegliche Capellen und die dazu passenden beweglichen Oefen sind in pharmaceutischen Laboratorien noch nicht so gewöhnlich, als sie es verdienen. Darum ist

die folgende Beschreibung eines sehr bequemen Ofens vielleicht denjenigen Pharmaceuten nicht unwillkommen, die ihre Laboratorien nur mit zweckmäfsigen und brauchbaren Geräthschaften ohne überflüssigen Aufwand versehen wollen, und denen zunächst nur die Beihülfe gewöhnlicher Handwerker zu Gebote steht. Unser einfach construirte Ofen kann von jedem Schlosser oder Kleinschmied verfertigt werden. Derselbe (vergl. die Zeichnung Fig. 1) ist von gewöhnlichem, aber gutem Eisenblech, cylindrisch rund, 21 Zoll rheinländ. Maafses hoch, und mifst 11½ Zoll im Durchmesser. Der Rost liegt 9 Zoll tief, und bis an denselben ist die innere Seite mit einer 1¼ Zoll dicken Lage von Lehm ausgekleidet. Zur Befestigung dieses Beschlages dienen theils kleine, hie und da angenietete und abgebogene Blechstücke, theils ein eiserner Ring am äufsersten Rande des Ofens. Die Roststäbe liegen angemessen weit von einander, ungefähr ¼ bis ⅓ Zoll. Unterhalb des Rostes befindet sich kein Beschlag, weil hier das Blech beim Gebrauch des Ofens wenig heifs wird. Der Boden des Ofens liegt etwa einen Zoll hoch vom untern Rande entfernt, um den Ofen besser feststellen zu können auf den nicht immer ebenen Herden. Uebrigens können auch, wie es bei andern ähnlichen Oefen unseres Laboratoriums der Fall ist, an der Aussenseite des Ofens drei Hülsen angenietet werden, in welche man drei nach aussen gebogene Eisenstangen als Füfse stecken kann. Die Feuer- und Aschen-Thür sind jede 3 Zoll hoch und 5½ Zoll weit, angemessen einer kleinen Feuerschaufel. Vor der Feuerthür kann ein halbmondförmiges Stück Eisenblech festgenietet werden; dieser Balcon verhindert das Herabfallen der glühenden Kohlen beim Oeffnen der Thür. Auch sind zwei pafslich angebrachte Handhaben nothwendig. Wird der Ofen von Zeit zu Zeit mit Graphit angeschwärzt, so leidet das Eisenblech von sauren Dämpfen nicht leicht. Dafs nur gut ausgebrannte Holzkohlen

das schickliche Brennmaterial für diesen Ofen sind, bedarf kaum der Erwähnung.

Der Gebrauch dieses Ofens leuchtet freilich von selbst ein; indessen müssen doch noch einige Apparate hinzukommen, um denselben mit Sicherheit und Vortheil zu den meisten pharmaceutischen Arbeiten benutzen zu können. Soll der Ofen zur Erhitzung von Glasgeräthschaften über freiem Feuer dienen, so stellt man sie auf einen Ring von geschmiedetem Eisen, welcher $\frac{1}{2}$ Zoll breit und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{6}$ Zoll dick ist, und mit drei Armen von 4 Zoll Länge auf dem Ofen liegt (Fig. 2). Die Arme werden zweckmäfsig mit eben so langen knieförmigen Ansätzen versehen, in deren gabelförmigen Ausschnitt zuweilen Spatel und dgl. gelegt werden können. Glaskolben erhitzt man so, dafs zwischen dem Ringe und dem Ofen ein gröfserer oder kleinerer Zwischenraum bleibt, da das Glas wegen seiner gleichmäfsigen Dicke auch die Erhitzung von der Seite verträgt, und die Dämpfe eine ziemlich gleichmäfsige Temperatur des Glases erhalten. Beim Aufsetzen des Kolbens darf der Ring nicht schon zuvor erhitzt, und das Glas mufs aussen vollkommen trocken seyn. Beschlägt beim Aufsetzen dasselbe von aussen, so mufs es wieder abgetrocknet werden, bis es trocken bleibt. Das Feuer darf natürlich anfangs nur mäfsig seyn. Das Nachlegen der Holzkohlen geschieht mit Beachtung des Umstandes, dafs die Kohlen bei ihrem Anbrennen Wasserdämpfe entwickeln, die aber, aus einer grofsen Menge von todten Kohlen auf einmal entwickelt, ein Zerspringen der Glasgefäfse veranlassen können. Glühende oder doch schon etwas erhitzte Kohlen sind daher auch am vorzüglichsten zur Unterhaltung des Feuers. Sollen Porcellangefäfse auf dem Ofen erhitzt werden, so sind nicht allein dieselben Rücksichten zu nehmen, sondern es mufs auch ein starkes Erhitzen der Seitenwände der Porcellanschalen, so weit sie nicht von den Flüssigkeiten benetzt sind,

vermieden werden, weshalb auch, besonders zu Anfang, fortwährend umgerührt werden muſs, bis zur gleichförmigen Erwärmung der Flüssigkeit und der Schale. Es würde aber dennoch die ungleiche Erhitzung der Porcellanschalen nicht zu vermeiden seyn, wenn der Raum zwischen dem Ofen und dem eisernen Ringe frei bliebe; daher wird ein zweiter gröſserer und breiterer Ring unter den ersteren gelegt, und so gewissermaſsen der gröſsere Ofen in einen kleineren verwandelt, oder es wird nach der Gröſse der Schalen nur allein der gröſsere Ring aufgelegt. Für kleinere Schalen kann noch ein dritter kleinerer Ring, der in den mittlern paſst, vorhanden seyn. Zweckmäſsiger ist es jedoch für kleinere Gefäſse auch einen oder mehrere kleinere Oefen zu haben, in denen der Feuerheerd auch verhältniſsmäſsig höher liegt, wodurch Brennmaterial erspart wird. Wenn die Ringe dicht auf einander lägen, so würde nach dem Aufsetzen der Porcellanschalen der Luftzug durch den Ofen ganz aufhören; nun aber gestatten die 1 bis 2 Linien dicken Arme der Ringe, die nach unten an die Ringe angenietet sind, ein mehr als ausreichendes Durchströmen der Luft, ohne daſs die durchströmende heiſse Luft die Seitenwände der Schale trifft, und beim Rühren in derselben belästiget. Will man einen Metallkessel oder eine Eisenplatte erhitzen, so läſst man den gröſsten Ring auf dem Ofen liegen, wodurch ebenfalls der gehörige Luftzug gestattet wird. Ein gutes Sandbad wird sogleich hergestellt, wenn auf den Ring eine blecherne Sandcapelle gestellt wird, die den Umfang des Ofens und einen Rand von 1 bis 2 Zoll Höhe hat. Bei Destillationen aus dem Sandbade hängt man nach Wegnahme des Ringes eine Sandcapelle von starkem Eisenblech in den Ofen, die, für den oben näher beschriebenen Ofen, am besten 5½ Zoll Tiefe und 8 Zoll rheinländ. im Durchmesser hat. Sie hängt in dem Ofen vermittelst ihres platten Randes von 1¼ Zoll Breite. Damit dieser Rand

nicht dicht anschliefse und die Capelle stets in hinreichender Entfernung von den Wänden des Ofens bleibe, werden 6 kleine, 2 Linien dicke, und 1 bis 2 Zoll lange, knieförmige eiserne Stäbchen an der untern Seite des Randes und an der Aussenseite der Capelle angenietet. Auch zum Glühen eignet sich ein solcher Ofen ganz vorzüglich. Die Tiegel werden auf cylindrische Untersätze (oder Käse) gestellt, die man aus gemeinem Thon mit Sand gemengt, von 2 Zoll im Durchmesser, und von 1 bis 2 Zoll Höhe anfertigen läfst. Auf solche Unterlage gestellt, kommen die Tiegel besser in die Mitte der Gluth, und werden von der Zugluft durch den Rost nicht abgekühlt. In unserem Ofen werden die Tiegel sehr leicht bis zur mäfsigen Rothglühhitze gebracht. Ist aber ein starkes Rothglühfeuer bis Weifsglühfeuer erforderlich, so braucht man nur den Dom oder Thurm (Fig. 3) aufzusetzen. Dieser besteht theils aus einer blechernen Haube von der Form eines umgekehrten Trichters, theils aus einem angenieteten Zugrohre von Eisenblech. Die Haube ist unten mit einem 1½ Zoll hohen Rande versehen, welcher über den Ofen *locker* übergreift, so dafs der Dom mittelst der beiden Griffe leicht aufgesetzt und abgenommen werden kann auch während des Glühens. Die Seite der Haube, von dem Anfang der Zugröhre bis dahin, wo der Dom auf dem Ofen ruhet, mifst 8 Zoll; die Zugröhre ist 28 Zoll lang und 3½ Zoll weit, und mit starker Vernietung auf der Haube befestigt. Um die Hitze nicht abzuleiten und das Blech gegen Oxydation zu schützen, wird die Haube im Innern mit einer 1 Zoll dicken Lehmlage bekleidet, zu deren Befestigung am Ausgange der Haube umgebogene Blechhaken, und unten, wo die Haube auf dem Boden ruhet, ebenfalls solche Blechhaken oder auch ein eiserner Ring angenietet sind. Aufserdem befestigen den Beschlag mehrere hie und da angebrachte, sparrig abgebogene kleine Bleche, gerade so wie unter dem

Beschlage des Ofens. Eine in der Haube angebrachte Thür von 3 Zoll in Quadrat gestattet, während des Glühens das Innere zu beobachten, Kohlen einzutragen u. s. w. Kleine Abänderungen an dem Ofen, dem Dome und der Capelle vervielfältigen die Benutzung desselben noch mehr. Gibt man dem Ofen Einschnitte mit Thüren, die, wenn sie nicht geöffnet werden, mit Lehm verstrichen sind, so kann ein Flintenlauf durch den Ofen gelegt, oder eine irdene oder andere Retorte dem stärksten Feuer ausgesetzt werden, u. s. w. Aehnliche Einschnitte können an dem Dome angebracht werden; jedoch ist es besser, einen besondern Dom dieser Art anzuwenden. Auch Capellen mit den bekannten Ausschnitten lassen sich in diesem Ofen bequem gebrauchen.

Ueber die Cobaltoxyde;

von

C. Winkelblech,

Assistent an dem chemischen Laboratorium zu Marburg.

(Fortsetzung der S. 168 im vorigen Heft abgebrochenen Abhandlung.)

d) *Das Oxyd.* Um zu untersuchen in wie fern das Cobalthyperoxyd eine salzfähige Base sey, und ob vielleicht noch eine höhere Oxydationsstufe existire, als die von 1½ Atom Sauerstoff, die ein wirkliches Hyperoxyd bilde, behandelte ich das Cobalt auf den verschiedenen Wegen, die einen Körper der Art liefern können, und untersuchte die Producte auf ihren Sauerstoffgehalt.

Schmilzt man salpetersaures Cobaltoxydul, so fangen sich bald an unter Entwickelung von Salpetergas schwarzgraue krystallinische Körper abzuscheiden, deren Anzahl sich vermehrt, bis sich das Ganze in eine feste stahlgraue Masse ver-

wandelt hat. Diese Masse hat ganz das metallische Ansehen eines Hyperoxyds, enthält aber noch Salpetersäure in ihrer Mischung, welche sehr schwierig davon zu trennen ist, ohne einen Theil des entstandenen Oxyds selbst zu zerstören, sie mufs zu einem feinen Pulver gerieben, und dann in einem Porcellantiegelchen so lange erhitzt werden, bis keine rothe Dämpfe mehr entweichen. Das so erhaltene Pulver wurde zur Bestimmung seines Sauerstoffgehalts in einem Glaskölbchen geglüht, und das Gas in einer Mefsröhre aufgefangen. Ich erhielt bei mehreren Versuchen eine Gasmenge, welche sehr nahe mit einer Zusammensetzung von zwei Atomen Sauerstoff und einem Atom Metall übereinstimmte, aber jedesmal fand sich das Quecksilber etwas angegriffen, ohne dafs jedoch die Luft in dem Gasmesser roth gefärbt erschien. Es mufste also das Oxyd noch etwas Salpetersäure enthalten, deren Gegenwart leicht zu einer Täuschung Veranlassung hätte geben können. Um durch Erhitzung dieselbe zu entfernen, wurde sie zum zweitenmale eine geraume Zeit in einem erhitzten Tiegel umgerührt, und dann wiederholt einer Analyse unterworfen.

Es verhielt sich nun das Oxyd als mit ein und einhalb Atome Sauerstoff verbunden. 0,600 Grm. Substanz gab nach der Reduction 14 Cubc. Sauerstoff und 0,570 Grm. Oxyduloxyd. Bei einem zweiten Versuch wurde 1,112 Grm. Substanz mit Wasserstoff reducirt, das Metall betrug 0,790 Grm. und das Wasser 0,364 Grm., was folgendem Schema entspricht:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
1 Doppelat. Cobalt	71,098	70,833	71,043
3 At. Sauerstoff	28,902	29,000	29,101
	100,000	99,833	100,144

Es wurde in das Oxydulhydrat, welches in Wasser vertheilt war, so lange Chlor geleitet, bis es durch Schütteln

nichts mehr davon aufnahm, und der gesammelte Niederschlag getrocknet. Darauf wurde eine Lösung von salpetersaurem Cobalt durch chlorigsaures Natron, welches mit kaustischem Kali versetzt war, gefällt, und ein Niederschlag erhalten, welcher mit dem vorhergehenden in seinen physischen Eigenschaften übereinstimmte. Beide Oxyde trockneten zu einem, dem Glanzrufs ähnlichen, schwarzen Körper von muschlichem Bruche ein, welcher durch Reiben in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt wird.

Bei der Fällung mit chlorigsaurem Natron ist ein Zusatz von freiem Alkali deswegen nothwendig, weil etwas Cobalt als Oxydnitrat aufgelöst bleibt. — Diesen Körper hielt Dingler für ein cobaltsaures Salz, was nicht der Fall seyn kann, da er ohne Gasentwickelung von kaustischen Alkalien, welche Cobaltoxyd niederschlagen, zerlegt wird. Es ist bekannt, dafs die Präcipitate, die durch chlorigsaure Alkalien in Nickel- und Cobaltlösungen erhalten werden, das überschüssige chlorigsaure Natron fortwährend zerlegen. Diese Kraft ist so stark bei ihnen, dafs ich wenige Grane eine ganze Flasche chlorigsaures Natron zersetzen sah. Das entwickelte Gas ist jedoch nicht blos Sauerstoff, sondern enthält viel Chlor; es mufs demnach das chlorigsaure Natron nicht blos in Sauerstoff und Chlornatrium, sondern auch in Natron, Chlor und Sauerstoff zerfallen.

Das Cobaltoxydhydrat setzt sich sehr fest in das Filtrum, und ist nur mit grofser Schwierigkeit auszuwaschen, durch Aufkochen kann jedoch diesem Uebelstande abgeholfen werden.

Um die Zusammensetzung dieser Körper auszumitteln, bediente ich mich der Kleesäure, deren Anwendung bei der Analyse der Hyperoxyde überhaupt, entschieden den Vorzug verdient, wie es aus der Vergleichung mit den übrigen Methoden hervorging.

Zu den Eigenschaften, welche ein Körper, der sich zur

Wägung bei quantitativen Untersuchungen eignet, besitzen mufs, ist aufser denen, dafs er durch die einfachste Operation entsteht, sich durch die Einflüsse der Luft und der Feuchtigkeit wenig verändert, eine gröfsere Zahl als der aus ihm zu bestimmende Körper besitzt, auch noch diese zu rechnen, dafs er durch eine auffallende Farbenveränderung die fortschreitende Zersetzung sichtbar macht. Wird nun zur Zerlegung der Hyperoxyde die Kleesäure angewandt, so dividirt sich der Beobachtungsfehler bei der Sauerstoffbestimmung durch 4, bei der Bestimmung des Metalls durch 3, und die geringste Menge unzersetztes Hyperoxyd zeigt sich in schwarzen Pünktchen in dem hellgefärbten Oxalate.

Auch wenn das Oxyd noch etwas Wasser enthält, wird dies nicht, wie bei der Analyse durch Wasserstoffgas, als Sauerstoff berechnet. Ja ich glaube, dafs das kleesaure Cobaltoxydul, bei den meisten Cobaltbestimmungen, dem Metalle, welches man ausschliefsend als zu wägenden Körper anwendet, vorzuziehen ist. Es ist so wenig hygroscopisch, dafs einige Grammen mehrere Stunden lang auf der Wage stehen können, ohne eine Veränderung von einem Milligramm zu erleiden. Um mich von der Menge seines Krystallwassers zu überzeugen, stellte ich folgende Untersuchung an. Das Salz wurde durch Erhitzen in einem Glaskölbchen zerstört, und bei einem Versuch die Kohlensäure durch Messung, bei dem andern durch den Gewichtsverlust bestimmt.

Bei dem ersten Versuch gaben 0,329 Grm. Substanz 90 Cubc. Kohlensäure bei 332 Bar. und 18° Cels., das Wasser wog 0,064 Grm. = 19,590 Proc. Bei dem zweiten Versuch wog die Substanz 0,525 Grm., das Metall 0,171 Grm. = 41,216 Proc. Oxydul, das Wasser 0,103 Grm. = 19,656 Proc., der Gewichtsverlust betrug 0,251 Grm. = 39,103 Proc. Kleesäure,

Die Zusammensetzung stimmt also mit der von Döbereiner gefundenen überein:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
1 At. Cobaltoxydul	40,895		41,216
1 At. Kleesäure	39,489	40,084	39,103
2 At. Wasser	19,616	19,590	19,656
	100,000		99,975

Was die Operation bei der Zerlegung der Hyperoxyde durch Kleesäure betrifft, so ist Folgendes zu berücksichtigen: die Hyperoxyde müssen, besonders wenn sie keine Hydrate sind, in das subtilste Pulver vor ihrer Anwendung gebracht werden, wovon man sich am besten dadurch versichert, daſs man sie durch ein Stückchen Flor, womit man einen Schachteldeckel bezogen hat, durchsiebt, und erst dann unter den Exsiccator bringt, weil sonst stets die gröberen Partikeln der Zersetzung entgehen. Ferner ist es nöthig, ein Glaskölbchen von circa einem halben Zoll Durchmesser durch ein schlieſsendes Korkstöpfchen so mit dem Glasrohre des Gasmessers zu verbinden, daſs es schnell abgenommen und angefügt werden kann, weil bei einigen die Reaction so heftig ist, daſs der Apparat sehr schnell zusammengefügt werden muſs, wenn kein Gasverlust stattfinden soll.

Die Oxyde, welche durch Chlor und chlorigsaures Natron erhalten waren, setzten mir bei ihrer Analyse ganz unerwartete Schwierigkeiten entgegen; das aus dem chlorigsauren Natron erhaltene gab bei drei Versuchen stets einen Wassergehalt von 21 Proc., das mit Chlor erzeugte gab bei 4 Versuchen einen Wassergehalt, welcher zwischen 20 und 21 Proc. fiel; die eingeschlagene Methode war folgende: Die Substanz wurde in ein Glasröhrchen gebracht, welches durch ein Chlorcalciumröhrchen mit dem Gasmesser verbunden war. Die Entwickelung des Sauerstoffs war schon vor der Glühhitze ganz vollendet, aber dennoch wurde das Glasrohr bis zum Rothglühen erhitzt.

Da ich gegen Resultate, die uns nöthigen, eine einfache Vorstellungsweise aufzugeben, stets mifstrauisch hin, und aus dem genannten Verhältnisse sich durchaus keine Formel ableiten liefs, in der der Sauerstoffgehalt des Wassers zu dem des Oxyds in einer wahrscheinlichen Proportion stand, so suchte ich die Fehlerquelle von dem genannten Resultate aufzufinden. Sie bestanden in Folgendem: das Cobaltoxydhydrat verliert seinen Sauerstoff bei einer weit niedrigeren Temperatur, als den Rest seines Wassers, welcher gröfstentheils mit dem Sauerstoff übergeht, aber zu einem kleinen Theil so hartnäckig zurückbleibt, dafs eine anhaltende Rothglühhitze zu seiner vollständigen Entfernung nothwendig ist; ferner ist es kaum möglich auf genanntem Wege ein chlorfreies Oxydhydrat zu erhalten, denn bei Auflösung desselben in Säuren ergab sich stets ein deutlicher Chlorgeruch, der blos dann nicht mehr stattfindet, wenn das feuchte Hydrat vor dem Auswaschen und Trocknen mit einer starken Kalilauge gekocht wird.

Ein auf diese Weise bereitetes Oxyd gab, auf dem beschriebenen Wege zerlegt, 22 Proc. Wasser, als aber das Glasrohr mit dem Oxyde in dem Kohlenfeuer bis zum Schmelzen des Glases erwärmt wurde, kam noch eine Quantität Wasser nach.

Folgender Versuch, der mit Beobachtung der genannten Vorsichtsmafsregeln angestellt wurde, lieferte ein richtiges Resultat. 0,483 Grm. Substanz gab 0,355 Grm. Oxyduloxyd und 11 Cubc. Sauerstoff bei 20 Cels. und 332 Bar., das Wasser betrug von 0,697 Grm. Substanz 0,168 Grm. Bei einem zweiten Versuch, der mit Kleesäure angestellt wurde, betrug die Kohlensäure von 0,151 Grm. Substanz 33 Cubc. bei 332 Bar. und 12,5 Cels., das kleesaure Cobaltoxydul 0,250, was folgende Zusammensetzung ($\ddot{\overline{C}o}\dot{H}^3$) gibt:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
1 Doppelat. Cobalt	53,655	53,975	53,689
3 At. Sauerstoff	21,811	21,351	21,891
3 At. Wasser	24,534	24,103	24,420
	100,000	99,429	

Das hauptsächlichste Verhalten des Cobaltoxyds besteht in Folgendem: durch kaustisches Ammoniak wird es an sich gar nicht verändert, weder durch Schütteln, noch durch Erwärmung, und unterscheidet sich dadurch von Nickelhyperoxyd, welches mit Ammoniak geschüttelt, sich schnell unter Entwickelung von Stickgas zu einer blauen Flüssigkeit auflöst. Noch abweichender von dem des Nickels ist sein Verhalten gegen kleesaures Ammoniak, wird nämlich eine gesättigte Auflösung des letzteren mit feuchtem Cobaltoxydhydrat erwärmt, so wird es unter Ammoniakentwickelung zu einer grünen Flüssigkeit aufgenommen, weil das Ammoniak hier, wo die starke Verwandtschaft des Oxyduloxyds auf die Kleesäure mit wirkt, das Cobaltoxyd bis zu diesem Punkte zu reduciren vermag, und das entstandene Oxyduloxyd noch einen Theil des Ammoniaks austreibt.

Von den Säuren kann sich nur ein Theil mit dem Oxyde verbinden, ohne es zum Oxydul zu reduciren. Citronensäure, Traubensäure und Weinsäure lösen es leicht auf, reduciren dasselbe aber so vollkommen, daſs kaustische Alkalien sie rein blau, (bei der Weinsäure ausgenommen, wobei gar keine Fällung stattfindet) und Cyaneisenkalium sie grün fällt. Beide Proben sind äuſserst empfindlich für die Gegenwart von Oxyd, welches sogleich die Farben des blauen und grünen Niederschlags alterirt. Die Traubensäure gibt ein ziemlich schwerlösliches Salz mit dem Cobaltoxydul von blaſsrother Farbe, aus Körnern von zusammengehäuften Kryställchen bestehend, und unterscheidet sich dadurch von der Weinsäure. Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure verbinden sich mit

dem Oxyde, sind jedoch sehr leicht durch Licht und Wärme zersetzbar, so daſs mit ihnen nie ein oxydulfreies Salz erhalten werden kann.

Die Gegenwart des Oxyds in einer Cobaltlösung wird durch die dunklere Farbe derselben, und die braunen Niederschläge, welche durch kohlensaure Erden und kaustische Alkalien erhalten werden, bewiesen. Die Salzsäure nimmt, wenn keine Erwärmung dabei stattfindet, langsam das Oxyd auf, zersetzt sich jedoch bei höherer Temperatur in Chlor und Chlorür. Auf trocknem Wege läſst sich das Chlorid nicht erzeugen, es wurde metallisches Cobalt in überschüssigem Chlorgase verbrannt, ohne daſs etwas anderes, als das Chlorür erhalten wurde.

Die charakteristischsten Eigenschaften hat das essigsaure Cobaltoxyd, die Essigsäure löst das feuchte Hydrat langsam, aber vollständig auf, und gibt eine ganz intensiv braungefärbte Lösung, welche im höchst verdünnten Zustande gelb erscheint. Wenige Tropfen reichen hin, eine Flasche Wasser weingelb zu färben. — Wir sehen also durch die höheren Oxydationsstufen des Cobalts den Farbenreichthum desselben um eine grüne und eine gelbe Farbe vermehrt, welche dem Auge nicht minder schmeichelnd sind, als das Violett und Blau der Oxydulsalze. Das essigsaure Cobaltoxyd kann die Siedhitze vertragen, ohne eine Desoxydation zu erleiden, scheint aber durch einen lange fortwährenden Lichteinfluſs theilweise reducirt zu werden. Auffallend ist es, daſs eine äuſserst geringe Menge von Mangan die Solubilität des Cobaltoxyds in Essigsäure ganz zerstört, weshalb bei der Darstellung dieses Körpers auf die Gegenwart von Mangan besondere Rücksicht genommen werden muſs, da dasselbe, nur in geringerer Menge, das Cobalt eben so häufig begleitet, als das Nickel, und auch bei Liebig's Methode, die es leicht gemacht hat, ein von Nickel und Arsenik freies Cobalt zu

erhalten, mit in die Auflösung übergeht. Von kaustischen und kohlensauren fixen Alkalien wird das essigsaure Cobaltoxyd braun gefällt, eben so von kohlensaurem Ammoniak. Das kaustische Ammoniak fällt es ebenfalls braun, aber nicht vollständig; von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfhydrat wird es schwarz niedergeschlagen. Von neutralen kleesauren Salzen wird es augenblicklich nicht verändert, geht aber nach einigen Tagen in das Grüne über; mit Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, geht es langsam in die entsprechenden Oxydulsalze über. Von Iodnatrium wird seine Farbe in rothgelb umgeändert; von arseniksauren und phosphorsauren Alkalien wird ein brauner, und von Kaliumeisencyanür ein dunkelrother Niederschlag erzeugt, wobei zu berücksichtigen ist, dafs das Reagens nicht im Ueberschufs zugesetzt werden darf, denn der Präcipitat hat die Eigenschaft an das Kaliumeisencyanür Cyan abzusetzen, es zu dem Cyanid zu erheben, und selbst durch Umwandlung in Cyanür eine grüne Farbe anzunehmen. Es fällt demnach das Kaliumeisencyanür die Oxydulsalze grün, die Oxyduloxydsalze blau, und die Oxydsalze dunkelroth. Vergleichende Versuche mit dem entsprechenden Nickeloxyde angestellt, gaben kein ähnliches Resultat, indem dasselbe von allen Säuren, unter heftiger Einwirkung, sogleich zum Oxydulsalze reducirt wird, und es liefse sich auf das Verhalten beider Acetate eine analytische Methode zur Trennung des Cobalts vom Nickel gründen. Es wird nämlich das essigsaure Cobaltoxyd von kohlensaurer Kalkerde ausgefällt, das essigsaure Nickeloxyd aber nicht, worauf ich jedoch keinen besondern Werth lege, indem die practischen Schwierigkeiten mir nicht geringer vorkommen, als die bei der Methode von Phillips.

Wir ersehen aus den Eigenschaften des beschriebenen Cobaltoxyds, dafs es dem Eisenoxyde so nahe steht, als dem entsprechenden Nickeloxyd, und dafs wir um so mehr Grund

haben, das Cobaltoxyd als ein wirkliches Oxyd, das heifst eine Salzbase zu betrachten, als wir in dem Kaliumcobaltcyanid, welches wir der Untersuchung von L. Gmelin verdanken, ein entsprechendes Haloidsalz erblicken.

Um mir Gewifsheit über die Zusammensetzung des Nickeloxyds zu verschaffen, welches von einer ziemlich bedeutenden Reihe von Körpern, die in der Zusammensetzung und den Eigenschaften ihrer Oxydationsstufen viel übereinstimmendes zeigen, allein die Ausnahme macht, dafs es sich vollkommen als Hyperoxyd verhält, stellte ich eine Analyse davon an, und wählte, um zugleich auch den Wasserstoffgehalt zu bestimmen, das Hydrat.

0,750 Substanz gab 0,513 grünes Oxyd und 0,181 Wasser, der Verlust ist Sauerstoff, was auf 100 berechnet folgende Bestandtheile ($\dddot{\text{Ni}}\dot{\text{H}}^3$) liefert:

	Berechnet.	Gefunden.
1 Doppelat. Nickel	53,701	53,836
3 At. Sauerstoff	21,790	22,031
3 At. Wasser	24,509	24,133
	100,000	

Von dem Hydrate des Manganhyperoxyds, welches durch Fällung mit chlorigsaurem Natron erhalten wurde, theile ich folgende Analyse mit, weil ich eine andere Wassermenge darin gefunden habe als Berthier in dem Hyperoxyd, welches er durch Behandlung des Oxyds mit Salpetersäure erhielt, dessen Wasser nur den 8ten Theil des Sauerstoffs von dem Hyperoxyde enthalten soll.

Der Niederschlag, welcher aus dem Manganoxydulsalzen mit chlorigsaurem Natron erhalten wird, unterscheidet sich von den Niederschlägen des Cobalts und Nickels dadurch, dafs er zu einer leicht zerreiblichen, nicht cohärenten rothbraunen Masse eintrocknet. Sein Sauerstoffgehalt wurde mit Kleesäure bestimmt, die Reaction ist so heftig und schnell, dafs sich

das Glaskölbchen stark erhitzt, und es schwer fällt, den Apparat schnell genug zusammenzusetzen. 0,123 Grm. Substanz gaben 60 Cubc. Kohlensäure, bei 18 Cels. und 329 Bar. = 15,934 Proc. Sauerstoff.

Das Mangan wurde, da sich kleesaures Manganoxydul nicht wägen läfst, aus dem Oxyd bestimmt, dazu wurden 0,754 Grm. Substanz in einem Platinatiegel, ohne Luftzutritt, so lange geglüht, bis alles zu Oxyd verwandelt war, das Oxyd wog 0,622 Grm., was nebst der Hälfte des obigen Sauerstoffs 90,489 Proc. Hyperoxyd entspricht. 0,600 Grm. Substanz gaben 0,564 Grm. Wasser. Die Zusammensetzung ist $\ddot{M}m^2\dot{H}$ und beträgt in 100:

	Berechnet.	Gefunden.
2 At. Manganhyperoxyd	90,651	90,489
1 At. Wasser	9,349	9,400
	100,000	99,889.

e) *Cobaltsäure.* Gmelin's Meinung über die Existenz derselben gründet sich auf die Messung des Sauerstoffs, welchen das Cobaltoxydul während seiner Auflösung in Ammoniak verschluckt. Ich konnte jedoch auf besagtem Wege zu keinem überzeugenden Resultate gelangen, weil bei der Gewichtsbestimmung des Cobalts von einem seiner Salze ausgegangen werden mufste, und der durch Ammoniak erhaltene Präcipitat, trotz aller Bemühung, sich nur theilweise auflöste. Das kleesaure Cobaltoxydul, welches auch ohne höhere Oxydation in Ammoniak auflöslich ist, würde ein Mittel abgegeben haben, die Sauerstoffmenge, welche verschluckt wird, zu messen, wenn nicht die grofse Menge Salmiakgeist, die zu seiner Lösung nothwendig ist, durch Ausstofsen von Ammoniak das Resultat veränderte; bei einem angestellten Versuch trat eine Vermehrung, statt einer Verminderung des Gasvolumens ein. Aufserdem scheint mir Folgendes gegen die Existenz der

Cobaltsäure zu sprechen. Ihre Auflösungen werden durch keine Erd- und Metallsalze niedergeschlagen, was bei den übrigen Metallsäuren nicht der Fall ist; ferner löst sich, wenn ein neutrales Oxydulsalz mit Ammoniak gefällt wird, der Niederschlag nicht vollständig auf, was doch der Fall seyn könnte, wenn das Ammoniak sich allein als Base verhielte; sodann wird das Cobalt von kaustischem Kali mit brauner Farbe gefällt, was nicht seyn könnte, wenn sich das Cobalt als Säure verhielte. Nehmen wir an, dafs die Fällung mit Kali deshalb entstehe, weil das cobaltsaure Ammoniak nur als ein Doppelsalz mit irgend einem Ammoniaksalze bestehen könne, und dadurch in seine Bestandtheile zerfalle, dafs das Kali die Existenz dieses Ammoniaksalzes aufhebe, so sind nur zwei Fälle möglich, entweder ist in dem braunen Niederschlag das Cobalt noch als Säure enthalten, oder es ist durch die reducirenden Eigenschaften des Ammoniaks auf eine niedrigere Oxydationsstufe gebracht worden. In diesem Falle wäre das Auftreten von gasförmigem Stickstoff durchaus nothwendig, wovon aber bei keinem dieser Salze nur eine Spur wahrzunehmen war. Der erhaltene Niederschlag wurde analysirt und verhielt sich als reines Oxydhydrat; demnach blieb noch die Frage zu beantworten, ob das Cobaltoxyd als negativer oder positiver Bestandtheil in die genannten Salze übergeht? Seine Fällung durch kaustisches Alkali spricht für das erste, die Entstehungsweise der Salze aber, die an die Gegenwart von freiem Ammoniak gebunden ist, ist der letzteren Meinung günstig. Ist das Cobaltoxyd als Base vorhanden, so müssen die Salze stark basisch seyn, was aus den Zersetzungsproducten derselben bei dem Glühen hervorgeht, es entwickelt sich nämlich viel freies Ammoniak, dabei sublimirt ein neutrales Ammoniaksalz, welches sich in die Säure des Doppelsalzes mit dem Cobalt getheilt, das als Oxydulsalz hinterbleibt. Genau ist jedoch die Frage blos durch eine quantitative Ana-

lyse zu entscheiden, welche von den Eigenschaften der in Rede stehenden Doppelsalze sehr erschwert wird, sie bilden nämlich sehr kleine, meist zerfliefsliche Kryställchen, welche durch Auflösen in Wasser Oxyd absetzen, auch wenn sie wiederholt aufgelöst und zur Trockne gebracht werden.

Das Oxyd, welches ich untersuchte, war zum Theil aus dem schwefelsauren, zum Theil aus dem kleesauren Doppelsalze durch Fällung mit Kali erhalten, die Resultate sind folgende:

0,337 Grm. Substanz gab 67 Cubc. Kohlensäure bei 333 Bar. und 13 Cels. und hinterliefs 0,564 Grm. kleesaures Cobaltoxydul, das Wasser ergab sich aus dem Verlust. Bei dem zweiten Versuch gaben 0,202 Grm. Substanz 41 Cubc. Kohlensäure, und 0,517 Grm. gaben 0,356 Grm. Oxydul, was folgenden Procentgehalten entspricht:

	No. I.	No. II.
Metall	53,709	54,158
Sauerstoff	21,424	21,500
Wasser	24,867	24,342

Wir finden hier denselben Wassergehalt des Oxydhydrats, wie wir ihn schon bei der früheren Analyse desselben erhalten haben; da aber die Oxyde, auf so verschiedenen Wegen dargestellt, ein gleiches Resultat lieferten, so halte ich dasselbe für richtiger als das von Hefs gefundene, nach welchem nur 2 At. Wasser vorhanden wären.

Eine Reihe von Versuchen, auf anderen Wegen eine Cobaltsäure zu erzeugen, gab negative Resultate, und es scheint die Analogie des Cobalts mit dem Mangan sich nur auf seine basischen Oxyde zu erstrecken.

Von dem Cobaltvitriol.

Zur Darstellung des reinen Cobalts bediente ich mich des in Bieber vorkommenden Cobaltvitriols, den ich der Ge-

fälligkeit des Herrn Ulrich in einiger Quantität verdanke. Nach der Mittheilung desselben kam der Vitriol nur einmal in schön ausgebildeten Krystallen vor, als eine, längere Zeit verschüttete Grube, der alte Mann genannt, geöffnet wurde, und jetzt lassen sich nur kleine und unscheinbare Kryställchen aus einer grofsen Menge von Erdcobalt, Barytspath und anderer daselbst vorkommenden Gebilden herausfinden.

Soviel mir bekannt ist, liegt nur eine Analyse darüber von Kopp vor, aus der die Formel von Berzelius $\dot{Co}^3\ddot{S}+8\dot{H}$ abgeleitet zu seyn scheint.

Da jedoch seine grofse Löslichkeit ein so basisches Verhältnifs unwahrscheinlich macht, so unternahm ich eine wiederholte Untersuchung davon.

Seine Lösung in Wasser opalisirte, wurde aber helle, nachdem sie etwas von einem rosenrothen Pulver abgesetzt hatte. Dieses Pulver war in dem Verhältnisse zu der Menge des Salzes so geringe, dafs es nur einen kleinen Theil eines Procents betrug; es war in Wasser unlöslich, aber leicht in Säuren, wurde durch kaustisches Kali aus der Lösung in Salzsäure in weifsen Flocken gefällt, die an der Luft braun wurden, und vor dem Löthrohr das kohlensaure Natron grün, und den Borax violett färbten, also Manganoxydul enthielt.

Um die Säure zu bestimmen, wurde sie an Kali gebunden, und mit Salpetersäure das freie Kali gesättigt, in welcher Lösung Silbernitrat alsdann einen rothen Niederschlag hervorbrachte. Die unlösliche Substanz war demnach arseniksaures Manganoxydul.

Die Lösung selbst war schwach sauer, und verhielt sich gegen Reagentien wie ein reines Cobaltsalz, nur zeigte der Niederschlag von Kaliumeisencyanür nicht die blafsgrüne Nüance, die ihm eigenthümlich ist, sondern erschien etwas schmutzig. Wenn nur ein Tropfen von dem Reagens in eine bedeutende Menge der Lösung gegossen und dann umgeschüttelt

wurde, so setzten sich einige röthliche Flöckchen ab, und das Cobalt wurde in der abfiltrirten Flüssigkeit dann mit seiner rein grünen Farbe gefällt. Da dieses Verhalten auf die Gegenwart von Kupfer deutete, so wurde die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet, und dadurch ein Niederschlag erhalten, der in Salpetersalzsäure gelöst eine Flüssigkeit lieferte, deren grüne Farbe sich durch Ammoniak in blau umänderte. Eisen war auf keinem Wege auch nur eine Spur aufzufinden, was durch die Anwesenheit der Arseniksäure in den umgebenden Stoffen sich leicht erklärt.

Um zu sehen, ob keine alkalische Basis vorhanden sey, wurde die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, das Filtrat abgedampft und geglüht. Es wurde dadurch ein Rückstand erhalten, der nur theilweise sich verflüchtigte, und dessen fixer Bestandtheil sich in Wasser und Weingeist löste, von kaustischen und einfachkohlensauren Alkalien, aber nicht von doppeltkohlensaurem Kali, oder kaustischem Ammoniak in Verbindung mit Salmiak, gefällt wurde, also Bittererde war. Um die Bittererde auf diesem Wege ganz von Cobalt frei zu erhalten, ist nöthig, daſs das Ammoniumsulfhydrat nur in geringem Ueberschuſs zugesetzt wird, der dann durch Kochen entfernt werden muſs, was daher rührt, daſs die Löslichkeit des Schwefelcobalts in dem Fällungsmittel nicht so gering ist, und bei Zersetzung des letzteren durch die Luft auch das Schwefelcobalt wieder oxydirt wird.

Ueberhaupt ist die Oxydationsfähigkeit des Schwefelcobalts so groſs, daſs es nur im leeren Raume unzersetzt getrocknet werden kann.

Wird die Lösung des Cobaltvitriols bis zur Syrupsconsistenz verdampft, so setzen sich Krystalle ab, die nur bei groſsen Quantitäten wohl ausgebildet erhalten werden. Sie sind in 2,5 Theilen Wasser löslich, durchscheinend, und un-

terscheiden sich von dem schwefelsauren Cobaltoxydul, aufser dem bedeutenden Unterschied in der Löslichkeit, auch durch die Farbe, die nicht kirschroth, wie beim schwefelsauren Cobaltoxydul, sondern dunkelviolett erscheint. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, werden sie matt rosenroth, durch Verlust von etwas Krystallwasser, und nehmen dadurch vollkommen die äufsere Beschaffenheit an, die sie bei ihrem natürlichen Vorkommen besafsen. Da der Wasserverlust gering war, und der Vitriol offenbar durch Verwitterung in diesen Zustand gekommen, so wendete ich denselben in Krystallen zur Untersuchung an. 2,251 Grm. wurden so lange geglüht, bis sich das Gewicht nicht mehr verminderte, der Verlust betrug 1,040 Grm. = 46,830 Proc. Wasser. Die geglühte Masse nahm bei ihrer Lösung unter starker Erhitzung ihr Wasser wieder auf, und wurde mit Barytacetat gefällt; der erhaltene Schwerspath wog 1,904 Grm. = 29,053 Proc. Schwefelsäure. Das Filtrat wurde mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, das erhaltene Schwefelmetall mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Ammoniumsulfhydrat versetzt war, ausgewaschen, dann mit etwas Schwefel- und Salpetersäure so lange erhitzt, bis es in schwefelsaures Cobaltoxydul verwandelt war, dessen Gewicht nach dem Glühen 0,932 Grm. = 19,909 Proc. Cobaltoxydul betrug. Die von dem Schwefelcobalt abfiltrirte essigsaure Bittererde wurde nach Zusatz von Schwefelsäure verdampft und geglüht, ihr Gewicht betrug 0,258 Grm. = 3,864 Proc. Bittererde. Wird die Schwefelsäure aus beiden Sulphaten zusammengenommen, so beträgt sie 29,009 Proc. Ein zweiter Versuch zur Wasserbestimmung gab von 1,988 Grm. Substanz 0,931 Grm. Wasser = 46,202 Proc. Demnach verhält sich die schwefelsaure Bittererde zum schwefelsauren Cobaltoxydul wie 1 zu 3, und das letztere hat den Wassergehalt des Bittersalzes aufgenommen.

Die Formel ist $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}} + 3\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{S}} + 28\dot{\mathrm{H}}$ und die Bestandtheile in 100 sind:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
1 At. Bittererde	3,789	3,864	
3 At. Cobaltoxydul	20,632	19,909	
4 At. Schwefelsäure	29,396	29,053	29,009
28 At. Wasser	46,183	46,830	46,201
	100,000	99,656	

Dafs dieses Salz nicht blos eine Zusammenkrystallisation, sondern ein wirkliches Doppelsalz ist, geht daraus hervor, dafs wenn es mit überschüssigem Bittererdesulphat vermischt, zur Krystallisation gebracht wird, zuerst das Doppelsalz und erst dann das Bittersalz kaum gefärbt herauskrystallisirt; auch lassen sich beide, in Wasser gelöst, durch Weingeist nicht trennen, sondern die ganze Verbindung wird dadurch gefällt.

Um die vollständige Abwesenheit des Nickels nachzuweisen, wurde eine bedeutende Quantität des Vitriols mit Ammoniumsulfhydrat ausgefällt, in Salpetersalzsäure gelöst, mit Kali niedergeschlagen, ein Theil an Kleesäure gebunden und in Ammoniak gelöst, aus dem sich auch keine Spur von Nickel absetzte, ein anderer Theil wurde in Chlorür verwandelt und mit Salmiak versetzt, liefs aber durch Kali ebenfalls nicht eine Spur eines Niederschlags erhalten. — Wird das Gemenge von verschiedenartigen Stoffen, in die der Vitriol, nur zu wenigen Procenten in kleinen Stückchen, eingestreut ist, mit Wasser ausgekocht, so wird der Vitriol mit freier Schwefelsäure, Bittersalz, Mangan und Kupfersulphat verunreinigt, von dem Wasser gelöst, auch vermittelt die freie Säure die Lösung der Arseniate, aber auch hier ist weder Eisen noch Nickel vorhanden, während beide Metalle in dem unlöslichen Rückstande enthalten sind, und es ist sonderbar, dafs sich unter diesen Umständen ein von Nickel freies Cobaltsalz erzeugt. Einige Versuche, welche, den Vorgang dabei

einzusehen, angestellt wurden, gaben ein negatives Resultat. Schwefelcobalt und Schwefelnickel wurden gleichzeitig zum Verwittern hingesetzt, aber schon nach 8 Tagen war das letztere zur grünen Salzmasse geworden, während das Cobalt 3 Wochen dazu nöthig hatte. Da also die Trennung nicht auf gröſserer Oxydationsfähigkeit des Schwefelcobalts beruhen konnte, so war zu vermuthen, daſs die nähere Affinität der Arseniksäure zum Nickel als zum Cobalt, das erstere durch Verbindung damit unlöslich gemacht habe. Es wurde schwefelsaures Cobalt mit freier Schwefelsäure versetzt, und arseniksaures Nickel darin gelöst, aber es fiel bei der Fällung mit Kali statt dem Nickelarseniate das des Cobalts nieder.

Um aus dem durch Auskochen mit Wasser erhaltenen Cobaltvitriole reine Cobaltsalze zu erhalten, wurde er mit Kreide gekocht, und dadurch die Arseniksäure und das Kupfer entfernt, während die Entfernung des Mangans gröſsere Schwierigkeiten machte.

Folgende Methode entfernte zwar das Mangan vollständig, aber nur mit groſsem Verlust an Cobalt. Die Lösung des Vitriols wurde so lange mit chlorigsaurem Natron gefällt, als noch ein Niederschlag entsteht, wobei das Mangan als Hyperoxydhydrat, und das Cobalt als Oxydhydrat gefällt wird. Da ich mich nun durch Versuche überzeugt hatte, daſs das Manganhyperoxydhydrat von kochender Salpetersäure auch gar nicht angegriffen wird, so hoffte ich das Cobaltoxyd durch seine Löslichkeit darin leicht herausziehen zu können. Die Salpetersäure nahm aber das Cobaltoxyd nur bis auf eine gewisse, nicht unbedeutende Menge auf, die mit dem Mangan verbunden blieb, und alsdann der Einwirkung der kochenden Säure gänzlich widerstand. Die Lösung hatte eine dunklere, viel intensivere Farbe als das reine Cobaltnitrat angenommen, und schied beim Verdampfen bis zur Trockne eine ziemlich starke Menge einer dunkelbraunen Substanz aus, die ebenfalls aus

Cobaltoxyd und Manganhyperoxyd bestand. Zwischen dem Temperaturgrad, wobei diese Ausscheidung vor sich geht, und dem Zersetzungspunkt des Cobaltnitrats ist ein so grofser Intervall, dafs man nicht Gefahr läuft, durch dessen eigene Zersetzung an Cobalt zu verlieren. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und gibt an dasselbe vollkommen reines Cobaltoxydulnitrat ab.

Da auf diese Weise der gröfste Theil des Cobalts verloren geht, so suchte ich eine solche Methode anzuwenden, die zu quantitativen Bestimmungen vorgeschlagen wird, wobei sich jedoch folgende Schwierigkeiten ergaben.

Es wurden nach Rose die Chlorüre mit Wasserstoff behandelt, war das Verhältnifs des Mangans zum Cobalt nicht zu gering, so liefs sich die Trennung bewerkstelligen, war aber die Menge des Manganchlorürs unter einem Procent, so gelang es mir nicht, durch Kochen des reducirten Cobaltpulvers mit Wasser dasselbe herauszuziehen, wurde hingegen das Cobaltpulver in Säuren gelöst und durch Anwendung der früheren Methode das relative Verhältnifs zum Mangan verringert, so liefs sich das letztere durch das Löthrohr nachweisen.

Eine andere Trennungsmethode gab die Anwendung der kohlensauren Baryterde, jedoch geht die Zersetzung sehr langsam, die Metalle müssen an Chlor gebunden seyn, und mit einem Ueberschufs der kohlensauren Baryterde lange gekocht werden. In dem ausgeschiedenen Cobalt ist fast bis zu Ende der Operation keine Spur von Mangan enthalten, weil die Fällung des Mangans erst dann anfängt, wenn das Cobalt alle ausgeschieden ist. Die Methode kann dazu dienen, sich ohne grofsen Verlust manganfreies Cobalt zu verschaffen, ist aber zu analytischen Zwecken nicht hinreichend.

Du Menil hat vorgeschlagen, das kleesaure Cobalt durch kaustisches Ammoniak dem kleesauren Manganoxydul

zu entziehen, aber dieses Verfahren gab stets ein ungünstiges Resultat. Berzelius hat eingewendet, daſs die vollständige Lösung des kleesauren Cobaltoxyduls in Ammoniak sehr schwierig sey; aber auch davon abgesehen, ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Du Menil sagt, daſs der Theil des kleesauren Manganoxyduls, der in die Lösung übergegangen, sich leicht bei dem Verdunsten absetze. Da aber das Manganoxydul, nicht wie das Nickel, an sich in Ammoniak löslich ist, so kann es nur als kleesaures sich in dem Wasser des Salmiakgeistes gelöst haben, oder es ist durch theilweise Zersetzung, und dadurch möglich gemachte Bildung eines löslichen Doppelsalzes aufgenommen worden; aber auch in diesem Falle kann es nicht durch das Ammoniak, sondern nur durch das Wasser des Salmiakgeistes geschehen seyn, und in beiden ist kein Grund zur Ausscheidung vorhanden.

Laugier vermuthete, daſs die Trennung des Cobalts und des Nickels nach seiner Methode darauf beruhe, daſs das Nickeloxalat einen Theil seiner Säure an das Ammoniak abgebe, und dadurch kleesaures Ammoniak erzeuge, welches das kleesaure Cobalt durch Bildung von einem Doppelsalze aufgelöst erhalte. Beachten wir aber, wie groſs die Menge des kleesauren Ammoniaks ist, welche zur Lösung des kleesauren Cobalts erfordert wird, und daſs Laugier's Methode für alle relative Verhältnisse von Cobalt und Nickel anwendbar ist, so sehen wir ein, daſs dies der wahre Grund der Erscheinung nicht seyn kann. Nach Gmelin's Annahme von einer Cobaltsäure würde ihre Bildung diesen Vorgang bedingen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daſs eine nähere Betrachtung über das Verhalten der genannten 3 Basen gegen das Ammoniak und die Kleesäure uns genaue Aufschlüsse über diese Verhältnisse geben muſs, weshalb wir der Reihe nach

jede einzelne Base in ihrem Verhalten gegen die besagten Körper prüfen wollen.

Ueber das Verhalten des Nickels, Cobalts und Mangans gegen Kleesäure und Ammoniak.

1. *Cobalt.* Das kleesaure Cobalt ist in Kleesäure eben so unlöslich, als in Wasser, und da ich bei mehreren quantitativen Bestimmungen diesen Körper, wie er aus einer concentrirten Lösung von Kleesäure erhalten wird, als zu wägende Substanz anzuwenden hatte, so bestimmte ich seine Löslichkeit durch folgenden Versuch: ein Gramm kleesaures Cobalt wurde mit 40 Grammen starker Kleesäuresolution gekocht, das Filtrat zur Trockne gebracht, und der Rückstand geglüht, er entsprach jedoch nur einer Menge von 1 Milligramm des Salzes.

Wird kleesaures Cobalt mit Salmiakgeist in verschlossenen Gefäſsen geschüttelt, so wird es von seinem 30fachen Gewichte starken Salmiakgeistes, besonders beim Erwärmen, bis auf die letzte Spur aufgenommen, aber bei weitem nicht in so geringen Mengen, wie dies bei der Laugier'schen Methode angegeben wird. Wird die Operation bei dem Luftzutritte vorgenommen, so muſs sie schnell beendigt werden, weil sonst ein Theil des Cobalts sich höher oxydirt, und nicht in die Auflösung übergeht, es scheidet sich dabei ein schmutzig violettes Pulver aus, das mit groſsen Ueberschüssen von kaustischem Ammoniak gekocht, sich nicht darin löst, sondern blos Kleesäure daran abgibt, dabei immer brauner wird, und mit Salzsäure übergossen Chlor entwickelt.

Dieser Körper, der, wie mich ein Versuch mit kaustischem Kali belehrte, auch Ammoniak in seiner Mischung enthält, und basischer Natur zu seyn scheint, konnte nicht von

einer constanten Zusammensetzung erhalten werden, sondern die verschiedenen Mengen von Ammoniak, auch der Temperaturunterschied bei der Bildung, lieferten Verbindungen von so verändertem Kleesäuregehalt, daſs keine Formel daraus abzuleiten war. Ein zweiter Körper, der durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das kleesaure Cobalt entsteht, wird durch bloſses Zusammentreten derselben erzeugt, und unterscheidet sich von den Verbindungen der Art, die H. Rose untersuchte, wesentlich, daſs er Wasser enthält.

Das kleesaure Cobalt nimmt nämlich von dem Ammoniak, ehe es aufgelöst wird, eine hochrothe Farbe an, die es, durch das Filtrum von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt, beibehält, aber bei dem Trocknen unter Entbindung von Ammoniakgeruch verliert. Die hinterbliebene Substanz nimmt die rosenrothe Farbe wieder an, und enthält auch dieselbe Menge Wasser, wie vor ihrer Anwendung. Es ist nun die Frage: als was ist das kleesaure Cobaltoxydul in dem Ammoniak enthalten? Als Doppelsalz kann es nicht bestehen, da dieses 9 At. kleesaures Ammoniak auf 1 At. kleesaures Cobalt enthält, es muſs also das Cobaltoxydul seine Kleesäure an das Ammoniak gegeben haben, alsdann selbst daran getreten seyn, und zwar als solches, weil bei dem Ausschlusse der Luft keine höhere Oxydation möglich ist, was auch mit seinem Verhalten gegen Kali übereinstimmt, von dem es nur dann gefällt wird, wenn das Ammoniak mit Kleesäure gesättigt worden.

Der blaue Niederschlag, der auf die oben genannte Weise erhalten wird, beweist zugleich die gänzliche Abwesenheit von Oxyd, welches die blaue Farbe desselben augenblicklich alterirt. Wird diese Solution an die Luft gesetzt, so verdunstet das Ammoniak, und es setzen sich Rinden von hochrothen Krystallen ab, welche sich unter Ausscheidung einer beträchtlichen Menge von einem braunen Pulver wieder auf-

lösen, das sich als Cobaltoxyd verhält. Die Lösung der Krystalle enthält ebenfalls Oxyd in ihrer Mischung, denn es kann durch kaustisches Kali daraus niedergeschlagen werden. Es hat sich demnach hier ein Doppelsalz gebildet, welches das Cobalt als ein höheres Oxyd enthält, aber seine ganze Menge nicht aufnehmen kann, welches Verhalten das Cobalt von dem Nickel und Mangan wesentlich unterscheidet.

Wird das kleesaure Cobaltoxydul mit kleesaurem Ammoniak behandelt, so entsteht in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, eine carmosinrothe Lösung von besonders schöner Farbe, von welchen die letztere beim Erkalten das aufgenommene Cobalt nicht wieder absetzt. Wird sie zum freiwilligen Verdampfen bei Seite gesetzt, so werden kleine blaſsrothe Krystalle erhalten; die Neutralität der Mutterlauge wird dabei nicht geändert, es ist also das blaſsrothe Salz ebenfalls neutral. In trockener Luft verliert es Krystallwasser und wird auf der Oberfläche weiſs. In kaltem Wasser löst es sich wenig, aber in jedem Verhältniſs kochendem, wobei es sein 50faches Gewicht noch stärker färbt, als es selbst gefärbt erscheint.

Um seine Zusammensetzung auszumitteln, wurde das Salz mit Kupferoxyd verbrannt. Die Verbrennung ist wegen dem groſsen Ammoniakgehalte schwierig, aber durch Anwendung von gleichen Theilen Kupferoxyd und metallischem Kupfer, welche genau gemengt waren, lieſs sich die Desoxydation des Stickstoffs vollständig bewerkstelligen. Das metallische Kupfer wurde durch Reduction mit Wasserstoff dargestellt. Durch Anwendung von gleichen Mengen ganz feiner Kupferfeile habe ich bei Stickstoffbestimmungen überhaupt, namentlich bei der Zerlegung von Körpern, die salpetersaures Ammoniak enthalten, nie ein so sicheres Resultat erhalten, als wenn das Kupfer auf chemischem Wege zertheilt war, wobei das Quecksilber in der Meſsröhre seine spiegelnde Oberfläche gar

nicht verlor. In besonders fein zertheiltem Zustande läſst sich das Kupfer auf folgende Weise erhalten: das durch Fällung aus einem Kupfersalze erhaltene halbkohlensaure Kupferoxyd, welches ein weit gröſseres Volumen als das Kupferoxyd einnimmt, aber bei seiner Anwendung vollkommen trocken seyn muſs, wird in ein langes Glasrohr gefüllt, in welchem es dann an dem einen Ende unter einem Strome von Wasserstoffgas so lange mit einer Lampe erwärmt wird, bis die Zersetzung eingeleitet ist, die alsdann durch die bei der Reaction entstandene Wärme unterhalten wird. Die Zersetzung geht leicht und vollständig fort, bis zum Ende des Rohres; das sich erzeugende Metall glüht dabei so schwach roth, daſs kein Zusammensintern dabei stattfinden kann, es sieht ganz dunkelbraun, fast schwarz aus, nimmt aber durch Erhitzen seine hellrothe Farbe an.

Das kleesaure Cobaltoxydulammoniak lieferte bei der Verbrennung von 0,814 Grm. Substanz 0,470 Grm. Kohlensäure, welches 47,203 Proc. Kleesäure entspricht, und 0,479 Grm. Wasser = 58,881 Proc. — Zur Bestimmung des Oxyduls wurden 0,723 Grm. in einem kleinen Glaskölbchen mit so enger Mündung, daſs die Wiederverbrennung von reducirtem Metall nicht möglich ist, geglüht. Das Salz schmolz dabei, wurde blau und hinterlieſs das Metall nicht in Pulverform, wie die unschmelzbaren Oxalate, sondern in stahlglänzenden Lamellen, deren Gewicht 0,029 Grm. betrug, was = 4,979 Proc. Oxydul ist. Da beide Salze neutral sind, so läſst sich die Menge des Ammoniaks aus der Kleesäure, welche bei der Sättigung des Oxyduls übrig bleibt, berechnen, alsdann durch Berechnen des Ammoniaks auf Wasser, und Abziehen von der ganzen Wassermenge, das Krystallwasser bestimmen, welches demnach 27,417 Proc. beträgt. Die Bestandtheile im Hundert sind:

	Berechnet.	Gefunden.
9 At. Ammoniak	20,050	20,077
1 At. Cobaltoxydul	4,872	4,979
10 At. Kleesäure	47,039	47,203
24 At. Wasser	28,039	27,417
	100,000	99,676

Wir erhalten demnach folgende Formel: $9(\dot{N}H^4)\ddot{\overline{C}} + \dot{C}o\ddot{\overline{C}} + 15\dot{\overline{H}}$.

Wird die Lösung des eben genannten Doppelsalzes mit Ammoniak versetzt, so fängt sie nach einigen Minuten an sich zu entfärben, und setzt dabei ein blafs mahagonifarbenes Pulver ab, was so lange fortdauert, bis fast alles Cobalt aus der Lösung gefällt ist. Die Menge des Ammoniaks bringt dabei keine Aenderung hervor, sondern es wird bei allen Mengen desselben der nämliche Körper erhalten. Die erhaltene Substanz ist in Wasser nicht löslich, in Kleesäure nur theilweise, entwickelt mit heifser Kalilösung Ammoniak, scheidet blaues Oxyd aus, und hinterläfst beim Glühen pulverförmiges Cobaltmetall, unter Entwickelung stark riechender Ammoniakdämpfe.

Um das Mischungsverhältnifs auszumitteln wurde das Salz, wie das vorhergehende, in dem Liebig'schen Apparate verbrannt, 0,770 Grm. davon gaben 0,282 Grm. Wasser und 0,311 Grm. Kohlensäure, welche 32,987 Proc. Kleesäure entsprechen, und bei dem Glühen lieferten 0,435 Grm. Substanz 0,119 Grm. Metall = 34,712 Proc. Oxydul. Da das erhaltene Wasser hier seine Quelle in dem Ammoniak, so wie auch in dem Wasser des Salzes haben mufs, aber wegen dem basischen Verhältnifs der Gehalt an Ammoniak unbekannt ist, so wurde eine solche Vertheilung auf die beiden Körper vorgenommen, dafs das Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz wieder herauskommt, wornach das Ammoniak ⅓ des Wassers bildete, was 24,415 Proc. Wasser und 7,757 Proc.

Ammoniak gleichkommt. Da jedoch die Differenz der Zahlen von 3 At. Wasser und 1 At. Ammoniak nicht sehr groſs ist, so wurde die Anzahl der Ammoniakatome dadurch bestimmt, daſs bei einer zweiten Verbrennung der Sticktoff und die Kohlensäure zusammen gemessen wurden, um das aus dem Gewichte berechnete Volumen der Kohlensäure damit zu vergleichen. 0,249 Grm. Substanz gab bei 25 Cels. und 331 Lin. Bar. 70 Cubc. Gas, welches nach der Reduction auf 100 berechnet, sich zur Kohlensäure wie 25301 zu 20408 verhält. Gleiche Atome Ammoniak und Kleesäure liefern 2 Vol. Stickstoff auf 4 Kohlensäure, hier aber erhalten wir ein Verhältniſs von 4893 zu 20408, also nahe wie 1 zu 4, die Kleesäure muſs daher das Doppelte der Ammoniakatome betragen, was mit der Wasservertheilung vollkommen übereinstimmt.

Die Resultate sind folgende:

	Berechnet.	Gewogen.	Gemessen.
6 At. Cobaltoxydul	34,319	34,712	
3 At. Ammoniak	7,847	7,757	7,811
6 At. Kleesäure	33,141	32,987	
18 At. Wasser	24,693	24,415	24,334
	100,000	99,871	

Was folgendem Ausdruck entspricht: $(\text{NH}^3)^3\ddot{\text{C}}^2 + 2\dot{\text{Co}}^3\ddot{\text{C}}^2 + 18\dot{\text{H}}$

2. *Nickel.* Das kleesaure Nickel verhält sich gegen freie Kleesäure wie das Cobalt, auch gegen kleesaures Ammoniak zeigt es ein analoges Verhalten. Wird nämlich das kleesaure Nickeloxyd mit dem Ammoniakoxalate gekocht, so wird eine blaſsgrüne Lösung erhalten, welche ein noch mehr blaſsgefärbtes Salz absetzt, das in Beziehung auf Solubilität und Verhalten in der Hitze mit dem Cobaltsalze übereinkommt. Dasselbe scheint mit seiner Zusammensetzung der Fall zu seyn, wenigstens gab ein Versuch 4,762 Proc. Nickeloxyd.

Wird dieses Salz in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak

versetzt, so wird ein ganz blafsgrüner Niederschlag erzeugt, ohne dafs die Flüssigkeit ganz vollständig entfärbt wird. Eine gröfsere Menge Ammoniak als zur Fällung erfordert wird, vermindert den Niederschlag und löst, wenn kein Mangel an Ammoniak vorhanden ist, denselben ganz auf.

Bei der Darstellung des Körpers wurde die geringste Menge Ammoniak genommen, da ich vermuthete, dafs mehrere basische Verhältnisse stattfinden würden. — Der Niederschlag war blafsgrün, und verbleichte beim Trocknen noch mehr, schied mit Kali behandelt grüne Flocken von Nickeloxyd aus, entwickelte Ammoniak, und gab Kleesäure an das Kali ab.

Wird kleesaures Nickel mit Ammoniak übergossen, so färbt sich das Ammoniak blau, und das ganze Salz wird aufgenommen; es ist eine sehr grofse Menge des Lösungsmittels nothwendig, aber doch nur ohngefähr die Hälfte dessen, was das Cobaltoxalat erforderte.

Wird die blaue Lösung an die Luft gestellt, so geht sie immer mehr ins Grüne über, jemehr Ammoniak sie verliert, und setzt ein krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver ab, welches von grünerer Farbe ist, als das erstere, aber dieselben Bestandtheile enthält. Aus diesem Grunde wurden beide einer vergleichenden Analyse unterworfen, die eben so wie die vorhergehende ausgeführt wurde.

Das erste durch Fällung des neutralen kleesauren Cobaltoxydul-Ammoniaks erhaltene Salz gab von 0,462 Grm. Substanz 0,180 Grm. Kohlensäure = 31,913 Proc. Kleesäure, und 0,182 Grm. Wasser, wovon $^{9}/_{10}$ auf Ammoniak und $^{1}/_{10}$ als Krystallwasser berechnet 7,510 Proc. Ammoniak und 27,573 Proc. Wasser liefern, 0,250 Grm. Substanz gaben bei der Zerstörung 0,064 Grm. Metall = 32,522 Proc. Nickeloxyd.

Das zweite durch Abdampfen der ammoniakalischen So-

lution erhaltene Salz lieferte von 0,581 Grm. Substanz 0,151 Grm. Metall = 32,874 Proc. Oxyd, und von 0,924 Grm. Substanz 0,358 Grm. Kohlensäure = 31,709 Proc. Kleesäure und 0,366 Grm. Wasser, was 7,550 Proc. Ammoniak und 27,720 Proc. Wasser entspricht. Um das Verhältnifs der Kohlensäure und des Stickstoffs auszumitteln, wurden 0,380 Grm. bei 15° Cels. und 329 Lin. Bar. verbrannt, sie gaben 105 Cubc. Gas. Dieses Gas verhält sich zu dem aus dem vorhergehenden Versuch berechneten Vol. der Kohlensäure wie 25,605 zu 19,577, also nahe wie 5 zu 4.

Es geht hieraus hervor, dafs trotz der Farbenverschiedenheit beider Körper, sie dieselben sind, nur dafs kein basischeres Verhältnifs existirt, da bei der zweiten Bereitungsmethode alle Bedingungen zu seiner Entstehung gegeben sind.

Es ist sonderbar, dafs die ganz analogen Doppelsalze von Cobalt und Nickel sich in ihrem Wassergehalte so unterscheiden, dafs wenn wir das Ammoniaksalz in dem einen als wasserhaltig annehmen, in dem anderen aber trocken, in beiden der Sauerstoff des Wassers 6mal so grofs ist, als der des Metalloxyds.

Die Formel und Zusammenstellung folgen hier:

	Berechnet.	Gefunden I.	Gefunden II.
3 At. Ammoniak	7,533	7,510	7,550
6 At. Nickeloxyd	32,995	32,522	32,874
6 At. Kleesäure	31,815	31,913	31,709
18 At. Wasser	27,657	27,573	27,720
	100,000	99,518	99,853

$$(\dot{N}H^4)^3 \ddot{C}^2 + 2 \dot{N}i^3 \ddot{C}^2 + 18 \dot{H}.$$

3. *Mangan.* Um das kleesaure Manganoxydul zu erhalten, wurde das Sulphat mit kleesaurem Kali gefällt, und wenn die Lösung mit 100 Theilen Wasser bereitet war, so liefs sich

das Mangansalz in nadelförmigen Krystallen erhalten, die sich während mehreren Tagen absetzten. Das saure kleesaure Kali und die freie Kleesäure verhielten sich eben so, aber eine zu große Menge des neutralen verhinderte die Fällung.

Da dies auf die Bildung eines Doppelsalzes hindeutet, so versuchte ich seine Darstellung dadurch, daß ich das kleesaure Manganoxydul in kleesaurem Kali löste, und zum Krystallisiren hinsetzte; der vermuthete Körper setzte sich in schwach rosenrothen Krystallen ab, die beim Glühen ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Manganoxydul hinterließen, sich nicht in Wasser, aber in kleesaurem Kali lösen, und sich überhaupt als ein bestimmtes Doppelsalz charakterisiren.

Das kleesaure Manganoxydul löste sich sehr wenig, und siedendes Wasser enthielt nach dem Erkalten nur noch $1/800$ davon; Kleesäure in 10 Theilen Wasser nahm in der Kälte ohngefähr dieselbe Menge auf, aber die Wärme vermehrte die Löslichkeit sehr.

Salmiakgeist wirkt zerlegend auf das kleesaure Manganoxydul, es scheidet sich schnell braunwerdendes Oxydul aus, und in der Flüssigkeit sind Manganoxydul und Kleesäure enthalten, wie sich durch die Niederschläge von Kali und Chlorcalcium ersehen läßt.

Wird das Filtrat zur Trockne gebracht, und wieder aufgelöst, so scheidet sich zwar etwas Manganoxyd aus, aber es ist eine bedeutende Quantität des Manganoxyduls wieder mit in die Lösung gegangen.

Von dem kleesauren Ammoniak wurde das Manganoxalat leicht aufgenommen, und es bildete sich ein Doppelsalz, was in kleinen weißen Nädelchen aus der Lösung herauskrystallisirte.

Das erhaltene Salz ist in Wasser schwerlöslich, verwittert an der Luft, und zerfällt dadurch zu einem zarten Pulver.

Seine Analyse wurde nach demselben Verfahren wie die des neutralen Cobaltsalzes angestellt. 0,830 Grm. Substanz gab 0,169 Grm. Oxydul = 20,361 Proc., 0,895 Grm. Substanz gaben 0,473 Grm. Kohlensäure = 42,240 Proc. Kleesäure, und 0,388 Grm. Wasser; welches zu $^3/_8$ auf Ammoniak und zu $^5/_8$ auf Wasser berechnet 10,356 Proc. des ersteren und 27,163 Proc. des letzteren liefert. In 100 Theilen sind demnach:

	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Manganoxydul	20,928	20,361
1 At. Ammoniak	10,078	10,356
2 At. Kleesäure	42,564	42,240
4 At. Wasser	26,430	27,163
	100,000	100,120

Der Sauerstoff des Wassers ist hier doppelt so grofs, als der der Basen, und der Ausdruck für die Verbindung ist $(\ddot{N}H^4)\ddot{C} + \dot{M}n\ddot{C} + 4\dot{H}$.

Wird die Lösung dieses Salzes mit kaustischem Ammoniak versetzt, so entsteht ein basisches Salz, welches bei nicht sehr starker Verdünnung sich in kleinen Nadeln absetzt, aus sehr concentrirten Lösungen aber als ein krystallinisches Pulver niederfällt.

Bei seiner Analyse wurde wie bei dem basischen Nickelsalze verfahren. 0,448 Grm. Substanz gaben 0,188 Grm. Wasser, wovon $^1/_2$ auf Ammoniak verwendet wurden, und 0,204 Grm. Kohlensäure; ferner gaben 0,398 Grm. Substanz 0,110 Grm. Manganoxydul. Um das Verhältnifs des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen, wurden 0,301 Grm. Substanz verbrannt, sie gaben bei 15° Cels. und 329 Lin. Bar. 104 Cubc. Gas, die sich zum Volumen der Kohlensäure, aus dem Gewichte berechnet, verhält wie 31,993 zu 23,009, also nahe wie 11 zu 8. Berechnen wir dies auf das 100, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
3 At. Manganoxydul	27,814	27,638
3 At. Ammoniak	13,395	13,335
4 At. Kleesäure	37,714	37,276
9 At. Wasser	21,077	20,983
	100,000	99,232

was der Formel $(\dot{N}H^4)\,{}^2\ddot{C}^2 + Mn\,{}^2\ddot{C}^2 + 6\bar{H}$ entspricht.

Im Allgemeinen geht aus der vorhergehenden Arbeit hervor, daſs das Cobalt in der Natur auch von Nickel frei vorkomme, drei basische Oxyde, und wenigstens eine Zwischenstufe besitze, wodurch es sich wesentlich von dem Nickel unterscheidet, und dem Eisen und Mangan in dieser Beziehung näher gerückt erscheint; ferner, daſs die interessanten Eigenschaften seines Oxyduloxydoxalats zu einer sehr einfachen Darstellungsmethode des reinen Cobalts benutzt werden können.

Ueber einige blaue Farben von Cobalt;

von *Gaudin*.

Montani nahm bei der Darstellung seines Blau's eine Auflösung von arseniksaurem Cobaltoxyd in Salpetersäure, welche er mit Kochsalz mischte. Er dampfte diese Mischung fast bis zur Trockne ab, so daſs die Säure nicht gänzlich verflüchtigt wurde; auf diese Weise erhielt er eine blaue Substanz, welche er der Luft aussetzte und welche, indem sie aus derselben Feuchtigkeit anzog, roth und in Wasser löslich wurde. Nach einigen Tagen setzte er die Substanz wieder auf heiſse Asche, bis der Säureüberschuſs verschwand, worauf er sie wieder an die Luft brachte und diese Experimente so

oft wiederholte, bis dafs es sich nicht mehr an der Luft röthete und das Wasser nicht mehr rosenroth färbte. Hierbei bildet sich arseniksaures Natron, und Salpeter-Salzsäure wird frei, in dem Maſse als sich das Cobaltoxyd in Cobaltsäure umändert *), die sich dann mit Natron vereinigt. Damit dieses vollständig geschehe, ist es nöthig die Substanz zu röthen, nachdem man sie mit der angezeigten Vorsicht ausgewaschen hat. Man gelangt zu demselben Resultat, wenn man das schwarze Cobaltoxyd nimmt und es mit arseniksaurem Natron, oder das arseniksaure Cobaltoxyd mit freiem Natron behandelt.

Welches nun auch das Verfahren sey, dieses Blau zu machen, es zieht Feuchtigkeit an und verliert seine Farbe; man gibt sie ihm wieder, indem man es von Neuem erhitzt. Eine geringe Menge Eisen schadet der Entstehung der blauen Farbe nichts.

Indem Hr. Thenard das Blau suchte, welchem er seinen Namen gegeben hat, setzte er phosphorsaures Cobaltoxyd mit Kali oder Natron in Berührung, und er erhielt ein lebhaftes Blau. Der Beweis, dafs ein Wechsel der Base statt fand, ist der, dafs wenn man zuviel Kali zusetzt, so überschreitet es die Gränze, in welcher die Cobaltsäure entstehen kann, und es wird schwarz; wenn gallertartiges phosphorsaures Cobaltoxyd mit gallertartiger phosphorsaurer Alaunerde zusammengebracht wird, so findet eine Zersetzung statt, bei der die Alaunerde, anstatt die Rolle einer Säure zu spielen, wie man seither geglaubt hat, wirklich die einer Base annimmt.

Wenn man das Cobaltoxyd mit einer Kieselsäure-Verbindung behandelt, um die blauen Farben für starkes Feuer zu erhalten, so trifft es sich oft, dafs man mit denselben Oxyden bald ein schönes dunkles, bald ein spiegelndes, bald

---

*) Vergl. hiemit die vorhergehende Abhandlung. D. R.

ein gefleckten und bald ein schmutziges Blau erhält. Es wäre wichtig, die Mittel aufzusuchen, um diese identischen Blaue zu erhalten; man schreibt oft die Ursache dieser Fehler dem Eisen zu, allein mit Unrecht; sie entstehen sicher nur, wenn man die zur Entwickelung der blauen Farbe nöthige Gränze sowohl hinsichtlich der Dauer, als auch der Intensität der Hitze überschreitet, eine Gränze, worüber hinaus andere chemische Reactionen eintreten. Man muſs jedoch nicht aus dem Auge verlieren, daſs die Cobaltsäure sich nicht in ihrer ganzen Intensität entwickelt, was von Umständen abhängt, deren man sich so viel als möglich bemeistern muſs. Ich glaube, daſs wenn das Cobalt rein ist, die Hitze zuweilen über die Anziehungssphäre des Sauerstoffs zum Cobalt gesteigert, und so ein kleiner Theil Cobalt reducirt wird.

Darstellung einiger blauen Farben.

Man nehme den Niederschlag von boraxsaurem Cobaltoxyd, welcher sich bildet, indem man eine neutrale Lösung von einem Cobaltsalze in boraxsaures Natron gieſst oder umgekehrt, wasche ihn etwas aus und glühe ihn schwach. Einen Theil von diesem boraxsauren Cobaltoxyd mische man mit einem oder 2 Theilen geschmolzenen phosphorsauren Natrons und erhitze die Mischung bis zur Rothglühhitze in einem Tiegel. Man kann das boraxsaure Cobaltoxyd durch phosphorsaures ersetzen und man wird ebenfalls ein schönes Blau erhalten. Auch das phosphorsaure Natron kann man durch arseniksaures ersetzen.

Ein boraxsaures Cobaltoxyd kann man auch auf folgende Weise erhalten: einen Ueberschuſs von boraxsaurem Natron gieſst man in die Auflösung eines Cobaltsalzes, und fügt diesem eine Auflösung von einfachkohlensaurem Kali oder Natron bei, bis sich ein Niederschlag erzeugt. Man wäscht aus, sammelt den Präcipitat auf einem Filtrum und glühet gelinde.

Ein anderes Blau. Man nimmt 12 Theile schwach-

geglühtes phosphorsaures Cobaltoxyd, 12 Th. geschmolzenes phosphorsaures Natron, 2 Th. geschmolzenen Borax und 4 Th. calcinirten Alaun; wenn man will, kann man noch 3 Th. calcinirtes kohlensaures Natron zusetzen. Man zerreibt alles wohl auf einem Reibstein, und macht die Mischung in einem Tiegel rothglühend. Durch diese Behandlung erhält man ein äufserst schönes Blau.

Wenn man anstatt des Cobaltoxydes das des Kupfers sich bedient, so glaube ich, dafs man alsdann schöne grüne Farben erhalten wurde.

Ueber das Lackharz (Gummi Laccae) und eine neue Sorte Schellack;

von

Nees von Esenbeck und *Clamor Marquart.*

---

§. 1.

Seit einiger Zeit findet sich im Handel eine neue Sorte Schellack, die sich in ihrem äufsern Ansehen kaum vom gewöhnlichen Schellack unterscheidet und dem Kenner nur durch den Mangel des Glanzes auf dem Bruch auffällt. Es ist aber dieses Schellack dadurch sehr ausgezeichnet, dafs es sich nur zu einem geringen Theil in Weingeist löst, wodurch es zum Gebrauch als Politur oder Firnifs wahrscheinlich untauglich ist. Ob es für den Siegellack-Fabrikanten brauchbar ist oder nicht, wollen wir nicht entscheiden; doch geht aus einem angestellten Versuch hervor, dafs sich dieses Harz nicht so leicht mit Terpenthin vereinigen läfst, als ächtes Schellack. Auf jeden Fall schien uns die Sache einer nähern Prüfung werth; auch dürfen wir hoffen durch unsere Untersuchung einiges zur chemischen Kenntnifs des Lacks überhaupt beige-

tragen zu haben, ob uns gleich die Arbeit des Herrn Unverdorben (Poggendorffs Annalen Bd. 14.) in dieser Hinsicht nicht unbekannt geblieben, um so mehr, da wir ein anderes Verfahren bei der Analyse wählten und auch eine andere Darstellung unserer Arbeit versuchten.

§. 2.

Wir begannen die Analyse mit dem falschen Schellack *) und liefsen zum Vergleich die des Körnerlacks und die des ächten Schellacks folgen. Wir behandelten zuerst den Lack mit heifsem Wasser und überzeugten uns, dafs er keine darin löslichen Stoffe mehr enthielt. Er wurde hierauf mit Weingeist von 88 Proc. so lange gekocht, als dieser etwas aufnahm. Dadurch zerlegten wir den Lack in drei Hauptbestandtheile. Die erkaltete Flüssigkeit setzte einen fast weifsen, gallertartigen Stoff ab, den wir in dem Folgenden als *Wachs* beschreiben werden. Die Lösung enthielt nach dessen Absonderung eine zusammengesetzte Harzmasse, welche nach dem Abziehen des Weingeistes als eine dunkelorangengelbe Substanz zurückblieb. Diese Harzmasse wurde mit Wasser abgewaschen und getrocknet; sie blieb in einer Temperatur von 15° R. etwas zähe und elastisch, und besafs den Schellackgeruch in hohem Mafse. Dieselbe durch freiwilliges Verdunsten erhaltene und nicht abgewaschene Substanz war dagegen

*) Den hier analysirten falschen Schellack verdanke ich der Güte des Herrn Commerz. Rath Jobst, der für die Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte in Stuttgart ein ausgezeichnetes, wirklich grofsartiges Cabinet von Arzneiwaaren aller Art eröffnet hatte. Hr. Jobst hat sich dadurch um die Pharmacognosie grofse Verdienste erworben. Indem ich dies hier dankbar anerkenne, freue ich mich zugleich in der Erinnerung mancher lehrreichen Stunden, die mir dort mit meinen Freunden Geiger, Buchner, Martius u. a. zu weilen vergönnt war. *N. v. E.*

ganz trocken und spröde, gelblichweifs. Durch Schmelzen bei 40° R. wurde auch das, auf die zuerst erwähnte Weise erhaltene Harz fest und spröde. Durch Behandlung mit Schwefel-Aether wurde dieses Harz in ein in Aether lösliches und ein anderes darin nicht lösliches Harz geschieden. Wir nennen das erste *Alphaharz*, das zweite *Betaharz* des Schellacks, und beschreiben diese in besondern Paragraphen. Der in Weingeist unlösliche Antheil des Lacks ist der sogenannte *Lackstoff* John's, den wir als den Repräsentanten einer besondern Abtheilung der Harze kennen lernen werden.

§. 3.
Von dem Wachse.

Das auf oben angegebene Weise erhaltene Wachs stellte eine sehr leichte, schmutzig braune, schuppige Masse dar, die durch nochmaliges Lösen in Weingeist weifs wurde und sehr schwierig austrocknete. Zwischen den Fingern liefs das trockene Wachs sich leicht zerreiben, ohne weich zu werden; bei 48° R. schmolz es und wurde in einer höhern Temperatur verkohlt unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs, der einem verlöschenden Talglichte ganz ähnlich war. Auf Papier erwärmt hinterliefs es einen starken Fettfleck und brannte am Lichte mit heller Flamme. In gewöhnlicher Temperatur (von 10 — 15° R.) nahm Schwefeläther, Terpenthinöl, gereinigtes Steinöl und Mandelöl nur wenig von dem Wachs auf. In Verbindung mit dem Alphaharz wird das Wachs vom Aether leicht aufgenommen. Durch Erwärmen löste es sich in Mandelöl und bildete nach dem Erkalten eine deutliche salbenartige Masse; auch Terpenthin- und Steinöl nahmen durch Sieden mit dem Wachse mehr desselben auf, liefsen aber beim Erkalten den gröfsten Theil des Gelösten wieder fallen. Durch Kochen des Wachses mit Aetzkalilauge entstand eine seifenartige Verbindung, die in Aetzkalilauge unlöslich war. In

warmem Wasser zerging diese Seife zu einer trüben schäumenden Flüssigkeit, die durch Zusatz von Weingeist gefällt wurde. Die weingeistige Flüssigkeit zeigte auf Säurezusatz keine Veränderung. Die durch Weingeist gefällte Wachsseife war in kochendem Wasser zum Theil löslich und die Lösung trübte sich durch Zusatz von Säuren.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, war unser Wachs nach 3 Stunden noch weiſs und die Schwefelsäure ungefärbt; nach 18 Stunden war das Wachs ebenfalls noch weiſs und die Säure blaſsröthlich. Zum Vergleiche wurde das Verhalten anderer Wachsarten gegen Schwefelsäure auf dieselbe Art geprüft und folgendermaſsen gefunden: Das brasilianische Wachs der *Corypha cerifera Mart.* blieb ebenfalls weiſs und auch die Schwefelsäure. Weiſses Bienenwachs und das japanische Wachs aus *Rhus succedanea L.* verhielten sich einander gleich; sie waren mit Schwefelsäure übergossen nach 3 Stunden *braunröthlich* auf der Oberfläche, aber selbst nach 18 Stunden zeigte sich die Säure noch ungefärbt. Das Wachs der Kürbisfrucht der *Bennincasa cerifera Jacq.* färbte dagegen die Schwefelsäure braunröthlich.

§. 4.
Vom Lackstoff.

Der vom siedenden Alkohol nicht gelöste Stoff war heller gelb, undurchsichtig, weich, wie erweichter thierischer Leim, und hatte die ursprüngliche Form der Schellackstückchen beibehalten. Durch allmähliges Austrocknen ging die Farbe in die dunkelgelbe des Schellacks über; die Stückchen waren auch nach dem Trocknen noch immer etwas biegsam, und durch Erwärmen bis zu 50° R. nahm diese Zähigkeit bedeutend zu. Mit Schwefeläther wiederholt digerirt verlor er noch ohngefähr 6 Proc., die sich als ein Gemisch von Wachs

und Harz zu erkennen gaben. Der so gereinigte Lackstoff wurde bei 60° R. getrocknet, er war ohne Geruch und Geschmack, erweichte nicht zwichen den Zähnen, hatte noch dasselbe Aeufsere, war aber nach dem Erkalten spröder geworden. Im Platintiegel erhitzt blähte er sich auf, *begann nur unvollkommen zu schmelzen* und verkohlte bald unter sehr starkem Siegellackgeruch. *) Am Lichte brannte er mit lebhafter Flamme.

Mit *Wasser* gekocht erweichte er, ohne zu schmelzen; das Wasser nahm nichts auf. *Schwefeläther* nahm kalt und erwärmt nichts mehr auf; eben so verhielten sich *absoluter* und *90procentiger Weingeist*, *rectificirtes Terpenthinöl*, *Mandelöl*, *Steinöl* und *Aetzammoniak* in gewöhnlicher Temperatur und beim Sieden. Auch in *Weingeist* mit *Aetzammoniak* vermischt erweichte der Lackstoff nur, ohne sich zu lösen. Durch längeres Digeriren mit *Weingeist*, dem etwas *kohlensaures Kali* zugesetzt war, entstand eine trübe, braune Auflösung. *Concentrirte Schwefelsäure* löste den Lackstoff zu einer dicken, braunen, trüben Flüssigkeit; *concentrirte Salpetersäure* löste ihn schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen unter bedeutender Entwickelung von Stickstoffoxyd vollkommen auf. Hierbei bildete sich Oxalsäure und ein weifser obenaufschwimmender Ring von talgartigem Ansehen, der in Aether und Aetzammoniak unlöslich war. *Aetzkalilauge* löste den Lackstoff beim Erwärmen mit brauner Farbe vollkommen auf. Durch Salmiaklösung wurde die alkalische Auflösung nicht gefällt, wie Berzelius vom Copal angibt. Durch Sättigung mit Salpetersäure entstand in der alkalischen Lackstofflösung eine, durch den feinzertheilten Niederschlag, schmutzig weifsliche Flüssigkeit; der abfiltrirte Niederschlag

---

*) Dieser Geruch ist von dem, was wir Schellackgeruch nennen, sehr verschieden.

löste sich leicht in Weingeist. *Chlorwasser* bleichte den Niederschlag durch längere Einwirkung. Nach der Angabe von Unverdorben (Poggendorffs Annalen a. a. O.) versuchten wir den Lackstoff in gesäuertem Alkohol zu lösen, und nahmen zu dem Zwecke Alkohol von 85 Procent, dem einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt waren. Die Lösung ging allmählig bei geringer Temperaturerhöhung vor sich, doch konnten wir nie eine vollständige Auflösung erhalten. Die Untersuchung des weifslichen flockigen Rückstandes, der etwa 5 Proc. betrug, liefs denselben als Wachs erkennen. Ein Zusatz von Salz- oder Salpetersäure bewirkte dasselbe und im höheren Grade die letztere. Nach dem Verdunsten des Weingeistes und Abwaschen mit Wasser erhielten wir einen häutigen eigenthümlich zerrissenen Rückstand, der mehr durchsichtig war als John'scher Lackstoff, in seinem chemischen Verhalten aber völlig mit demselben übereinstimmte und folglich aufser dem Verluste an Wachs sich nicht verändert hatte.

§. 5.

Durch Lösen in Aetzkali und nachheriges Fällen mit Salzsäure hatte sich der Lackstoff in ein gelbes Harz von folgenden Eigenschaften verwandelt: Es war in der gewöhnlichen Temperatur noch etwas klebrig, einem Weichharze ähnlich, löste sich in Aether und Weingeist von 85 Proc., und verhielt sich gegen Reagentien wie das zweite Alphaharz, von dem unten die Rede seyn wird.

§. 6.

Vom Betaharze.

Das in Aether unlösliche Harz (§. 2.) stellte nach dem Verdunsten des Aethers eine blafsgelblichbraune Substanz, in kleinen sehr porösen Stückchen ohne Glanz dar; es hatte weder Geschmack noch Geruch und war leichter als Wasser

und Weingeist von 90 Proc. Bei 60° R. wurde es weich, bei 80° R. schmolz es zusammen, ohne flüssig zu werden, und bei einer etwas höheren Temperatur wurde es zersetzt unter Entwickelung eines schwachen Siegellackgeruchs. Es brannte am Lichte mit Flamme, aber weniger lebhaft als der Lackstoff. Das vorsichtig zusammengeschmolzene Harz hatte eine dunkler braune Farbe, Durchsichtigkeit und Glanz angenommen. In erwärmtem Aether und Weingeist von 60 Proc., so wie in Terpenthin-, Stein- und Mandelöl war es völlig unlöslich. In Weingeist von 90 Proc. löste sich das Betaharz leicht mit Hinterlassung einer geringen Menge einer Substanz, die wir als ein Gemisch von Lackstoff und etwas Wachs erkannten. Das so gereinigte Betaharz stellte jetzt in dünnen Lagen eine vollkommen durchsichtige gelbe Substanz dar, die in dicken Massen mehr braun war, und die eben erwähnten Löslichkeitsverhältnisse behalten hatte.

In kochender *Aetzkalilauge* löste es sich leicht und gab mit Wasser verdünnt eine klare Lösung, von hellbrauner Farbe, die mit Salzsäure gesättigt einen schmutzig weifsen Niederschlag absetzte. *Aetzammoniak* löste weder kalt noch warm etwas davon auf, und färbte das Harz, welches darin aufquoll, dunkler; die Flüssigkeit schäumte stark beim Schütteln. *Concentrirte Schwefelsäure* färbte sich mit dem Betaharz im Anfange gelb und löste es allmählig zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf. — Die weingeistige Lösung reagirte sauer, doch minder als die des Alphaharzes. Mit *weingeistiger Bleizuckerlösung* entstand darin eine schmutzig weifse Trübung, die gleich zu einem harzähnlichen schmutzig-braunen Niederschlage zusammenklebte; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit war wenig gefärbt und wurde durch Wasser weifs gefällt. Wir überzeugten uns, dafs dieser durch Wasser entstandene Niederschlag dieselbe Bleiverbindung, wie die zuerst gefällte war, die sich durch freie Essigsäure in Auflösung

erhielt. *Essigsaures Kupferoxyd* in Weingeist gelöst bewirkte einen reichlichen, flockigen, blaſsgrünen Niederschlag, und *Eisenchlorid* eine dicke schmutzig-gelbe Gallerte. Mit *Aetzsublimat* entstand ein sehr merkwürdiger, schmutzig-weiſser Niederschlag, einem in der Flüssigkeit *hängenden Spinngewebe* ähnlich.

Die oben erwähnten Blei-Verbindungen des Betaharzes wurden mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist zersetzt. Die so erhaltenen Lösungen gaben nach dem Verdunsten und Auswaschen Stoffe, die sich in ihren physischen und chemischen Eigenschaften gleich waren und mit dem oben beschriebenen gereinigten Lackstoffe eine auffallende Uebereinstimmung zeigten. Alle diese Stoffe stellten nämlich eine spröde, leicht zerreibliche, blaſsbräunliche Harzmasse dar, die jetzt in *90procentigem Weingeist*, Aether und Aetzammoniak unlöslich war. Aetzkalilauge aber löste sie in der Siedhitze vollständig auf, und eben so concentrirte Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur.

§. 7.

Um die Frage zu lösen, warum das Betaharz früher in Weingeist löslich war, stellten wir folgende Versuche an:

1) Betaharz wurde in Weingeist gelöst und abgedampft; das Harz war löslich wie vorher.

2) Betaharz wurde mit Wasser und etwas kohlensaurem Ammonium einige Tage digerirt. Das abgeschiedene und abgewaschene Harz *schien* unverändert und war noch in Weingeist löslich. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gesättigt und zeigte durch die weiſsen Niederschläge mit Eisenchlorid, Bleizucker und salpetersaurem Silber die Anwesenheit der von John entdeckten Lacksäure an.

3) Betaharz wurde mit Wasser, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt war, digerirt. Das Harz wurde röthlich, aber

nicht gelöst. Die nicht gefärbte Flüssigkeit gab, nach der Sättigung mit Essigsäure, durch Bleizucker und Höllenstein ebenfalls die John'sche Lacksäure zu erkennen. Das abgesonderte Harz wurde mit Wasser mehreremale abgewaschen und dann mit Wasser erwärmt, *wodurch es sich löste.* Es scheint daher nicht mehr Betaharz, sondern ein Betaharzkali gewesen zu seyn, dessen Lösung durch Essigsäure gefällt wurde. Das gefällte Harz löste sich noch in Weingeist von 90 Proc.

4) Betaharz wurde mit Weingeist, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt war, einige Stunden digerirt; es entstand eine dunkelbraune Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Weingeist der gröſste Theil des kohlensäuerlichen Kali absetzte. Die verdunstete Flüssigkeit hinterlieſs ein dunkelbraunes Betaharzkali, welches sich in Wasser löste. Diese Lösung veränderte das *geröthete* Lackmuspapier nicht. Mit *kohlensaurem Kali* bildete sie eine blaſs fleischfarbige Gallerte. Mit *essigsaurem Kupfer* einen sehr reichlichen, leichten, flockigen, blaſs grünlichweiſsen Niederschlag. Mit *Eisenchlorid* einen reichlichen gallertartigen blaſsgelben Niederschlag. Mit *essigsaurem Blei* einen reichlichen blaſs-fleischfarbigen Niederschlag. Mit Säuren wurden sie in gallertartigen blaſsbräunlicken Flocken gefällt, die gesammelt und vorsichtig ausgewaschen ein braunes Harz lieferten, welches sich in Weingeist von 90 Proc. löste. Die Lösung zeigte mit *Weinsteinsäure* Spuren von Kali; ein Beweis, daſs auch bei der Zersetzung dieses Harzkali durch Säuren, nicht alles Kali entfernt werden kann, indem wahrscheinlich ein saures lösliches Harzkali gefällt wird.

5) Betaharz wurde in Weingeist gelöst und die Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure vermischt, einige Tage digerirt. Nach dem Verdunsten und Auswaschen des Rückstandes war derselbe unlöslich und dem mit saurem Wein-

geiste behandelten Lackstoffe oder dem oben aus den Blei-Verbindungen abgeschiedenen Betaharze völlig gleich.

6) Betaharz wurde mit Weingeist und Essigsäure digerirt und wie im vorigen Versuche behandelt. Das Betaharz hatte dadurch seine Löslichkeit in Weingeist nicht verloren, auch konnten wir in der wässerigen, nach dem Verdunsten des Weingeistes übrigbleibenden Flüssigkeit keine Lacksäure entdecken.

Aus diesen Versuchen geht die grofse Verwandtschaft des Betaharzes zu den alkalischen Stoffen hervor. Ob die Löslichkeit desselben, wodurch es sich allein von dem Lackstoffe unterscheidet, von der so sehr geringen Menge der anhängenden Lacksäure abhängt oder nicht, wagen wir nicht zu entscheiden und nehmen lieber an, dafs unser Betaharz durch die Behandlung mit stärkeren Säuren in den ihm so nahe verwandten Lackstoff übergeht. Es ist indessen eben so gewifs, dafs das in Alkalien gelöste und mit Säuren gefällte Betaharz immer noch einen Antheil Alkali zurückhielt und dadurch leicht in Weingeist löslich war.

Die Lacksäure ist auf jeden Fall nur in *sehr geringer* Menge vorhanden, wie wir uns durch Versuche mit falschem und ächtem Schellack und mit Körnerlack überzeugten. Wir behandelten nämlich alle drei Stoffe nach der von John angegebenen (Berzelius Lehrb. Bd. 3. S. 232) Methode zur Darstellung der Lacksäure und erhielten von den beiden erstern geringere Mengen als von dem letztern; immer aber hinreichend, um uns von ihrer Gegenwart zu überzeugen.

§. 8.
Vom Alphaharz.

Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung (§. 2.) blieb ein Harz zurück von dunkel orangegelber Farbe mit viel Glanz und Durchsichtigkeit, ohne Geschmack und von

schwachem Schellackgeruch, der schon in gewöhnlicher Temperatur bemerklich war. In einer Temperatur unter 10° R. war dieses Harz spröde, bei 15° oder in der warmen Hand wurde es schon weich, knetbar und schmolz bei 28° R. In etwas höherer Temperatur verbreitete es einen durchdringenden Schellackgeruch; am Lichte schmolz es, ohne in Flamme auszubrechen.

In *Weingeist*, sowohl von 60 als von 90 Proc., löste es sich leicht schon in der Kälte auf. *Steinöl, Terpenthin-* und *Mandelöl* nahmen in der Wärme nur eine geringe Menge davon auf. *Aetzkalilauge* löste das Harz durch Sieden zu einer schönen purpurrothen Flüssigkeit auf, die sich mit Wasser unverändert mischen liefs, und in der durch Sättigung mit Salzsäure unter Verschwinden der Purpurfarbe ein orangegelber Niederschlag entstand. *Aetzammoniak* bewirkte ebenfalls eine purpurrothe, aber trübe Auflösung, die durch Stehen an der Luft einen blafs röthlichen Niederschlag absetzte. *Concentrirte Schwefelsäure* färbte sich anfangs schön rosenroth und löste allmählig das Harz zur braunrothen Flüssigkeit auf. In erwärmter *Essigsäure* ist das Alphaharz nur in geringer Menge löslich.

Die weingeistige schön goldgelbe Lösung reagirt stark sauer und entwickelt im Munde nach dem Verschwinden des Weingeistes ein dem Schellackgeruche ähnlichen Geschmack. Die *weingeistige* Lösung des *Bleizuckers* erzeugte in derselben einen reichlichen purpurrothen, flockigen, in Weingeist und Wasser unlöslichen Niederschlag *), der durch's Trocknen mehr violett wurde. *Aetzkalilösung* brachte dieselbe schon erwähnte Purpurfarbe hervor, die durch wechselweisen Zusatz

*) Auf den Zusatz der ersten Tropfen der Bleizuckerlösung entsteht ein gelber, wahrscheinlich mehr säurer Niederschlag, der bei fernerm Zusatz von Bleizucker purpurroth wird.

von Säuren und Aetzkali zum Verschwinden gebracht und wieder hergestellt werden kann. *Eisenchlorid* färbte die Tinctur olivengrün und erzeugte einen reichlichen blafsgrünlichgelben Niederschlag; *essigsaures Kupferoxyd* bewirkte einen dunkelbraunen Niederschlag, und *Aetz-Sublimat* eine trübe, blafs goldgelbe Flüssigkeit ohne Niederschlag.

§. 9.

Jener violette, aus einer mit hinreichendem Bleizucker zersetzten geistigen Lösung unsers Alphaharzes erhaltene Niederschlag ward nun von der blafs goldgelben Flüssigkeit, aus der er sich abgesetzt hatte, getrennt und sorgfältig mit Weingeist abgewaschen. In einem Glase mit, durch Schwefelsäure schwach gesäuertem, Weingeiste digerirt, zersetzt er sich schnell. Die so erhaltene Lösung wurde vom schwefelsauren Blei getrennt, mit Wasser gemischt und der Weingeist verdunstet. Den gut ausgewaschenen Rückstand nennen wir *erstes Alphaharz.*

Die vom violetten Harzblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit destillirtem Wasser gemischt trübe schwefelgelb und setzte nach dem Verdunsten des Weingeistes eine andere Bleiverbindung ab, die gehörig ausgewaschen und auf gleiche Weise mit schwefelsaurem Weingeist zersetzt wurde. Wir nennen das hierdurch erhaltene Harz *zweites Alphaharz.* Beim Abdampfen der geistig-sauren Flüssigkeit fiel besonders ein eigenthümlicher, anfangs deutlich lauchartiger, später schellackähnlicher Geruch auf.

§. 10.

Das erste Alphaharz war schön orangegelb und bedeutend fester, leicht zerreibbar, nicht krystallisirbar, geruchlos und erweichte erst bei 60° R. Beim Lösen in Aether blieb noch eine geringe Menge eines Stoffes zurück, den wir für Lackstoff erkannten. Es ist dies ein Beweis, den wir im

Verlaufe unserer Arbeit recht oft fanden, wie innig in der natürlichen Verbindung die Stoffe vereinigt sind. *Weingeist über 60 Proc.* löste das Harz leicht und schied ebenfalls etwas Lackstoff ab. Mit *Aetzammoniak* und *Aetzkaliflüssigkeit* gibt es klare Lösungen von *der schönsten intensiv violetten Farbe*, die durch Chlorwasser verschwindet. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt sich damit erst rosenroth und bildet später eine braunrothe Lösung. Von siedendem Terpenthinöl wird es in geringer Menge gelöst. Die weingeistige Lösung röthete schwach *Lackmuspapier* und gab mit Bleizucker einen reichlichen und sehr schön dunkelvioletten, mit *essigsaurem Kupfer* einen reichlichen dunkelbleigrauen Niederschlag; mit *Eisenchlorid* entstand eine dunkelolivenfarbene Flüssigkeit und ein reichlicher blafs olivenfarbener Niederschlag; *Aetzsublimat* brachte aber keine Veränderung hervor.

§. 11.

Das *zweite Alphaharz* ist goldgelb, durchsichtig, noch bei 15° R. ganz weich und besitzt den *oben erwähnten Schellackgeruch in vollem Mafse*, dagegen *dem ersten Alphaharze die farbenerzeugende Eigenschaft* als charakteristisches Kennzeichen blieb. Es löste sich nur in stärkerem Weingeist von 90 Proc., so wie in Schwefeläther auf, hinterliefs jedoch ebenfalls beim Auflösen einen gelblichweifsen flockigen Stoff (Lackstoff). Siedendes und kaltes *Terpenthin-* und *Steinöl* lösten nichts; *Aetzkali* in gewöhnlicher Temperatur wenig; durch Sieden entstand damit eine braunröthliche Lösung; mit *Aetzammoniak* geschüttelt zergeht das Harz zu einer schwach röthlichen, durch einen weifsen flockigen Stoff getrübten Flüssigkeit, der wohl das eigentliche Harz-Ammoniak ist, da die röthliche Farbe vom noch beigemischtem ersten Alphaharze herrührt. Die weingeistige Lösung reagirt stark sauer und gibt mit

essigsaurem Blei einen schwach dunkel-braunrothen *), mit *essigsaurem Kupfer* eine gelbe Flüssigkeit und schönen grasgrünen Niederschlag. Durch *Eisenchlorid* gerinnt das Ganze zu einer bräunlichgelben Masse, und mit *Aetzsublimat* entsteht eine starke goldgelbe Trübung ohne Niederschlag.

§. 12.

Vom Körnerlack.

Bevor wir den Körnerlack einer vergleichenden Untersuchung unterwarfen, die uns lehrte, dafs die harzigen Bestandtheile und das Wachs des Körnerlacks mit denen aus dem falschen Schellack erhaltenen übereinstimmend waren, suchten wir ihm durch wiederholte Digestionen mit destillirtem Wasser den Farbestoff zu entziehen. Der erste Auszug war etwas schmutzig weinroth, der zweite und dritte sehr schön rosenroth, die folgenden schwächer gefärbt.

Die rosenrothe Flüssigkeit veränderte das *geröthete* und *blaue Lackmuspapier* nicht. Durch *Kochen* und durch Weingeist blieb sie unverändert. *Concentrirte Schwefelsäure* verwandelte die rothe Farbe in gelb mit morgenrothem Schein; eben so verhielt sie sich gegen eine Lösung von *Weinsteinsäure*, verdünnter *Salzsäure* und *Salpetersäure*. *Kohlensaures Kali*, *Aetzammoniak*, *Kalkwasser* erhöhten die rothe Farbe, ohne Niederschläge zu verursachen. *Alaunlösung* brachte eine schöne Purpurfarbe und eben so gefärbten schwachen Niederschlag hervor; *Bleizucker* und *Bleiessig* entfärbten sie und bewirkten einen dunkelvioletten Niederschlag. *Eisenchlorid* färbte die Flüssigkeit schmutzig oliv ohne Niederschlag; *salpeter-*

*) Der Grund, dafs dieses Harz ietzt vom Bleizucker gefällt wird, während es bei der ersten Lösung in Auflösung blieb, liegt wohl darin, dafs jene Lösung aus den ersten Zusätzen des Bleizuckers freie Essigsäure enthielt, in der diese Blei-Verbindung leicht löslich ist.



saures Quecksilberoxydul bewirkte einen rosenrothen Niederschlag und gänzliche Entfärbung, *Aetzsublimat* und *Gallustinctur* schwache Trübungen, *Leim* aber keine Veränderung.

§. 13.

Die übrige rosenrothe Flüssigkeit wurde verdunstet und der Rückstand mit Weingeist von 88 Proc. zerlegt. Er färbte sich braun und hinterliefs einen in Weingeist unlöslichen dunkelpurpurrothen Farbestoff. Nach dem Verdampfen des Weingeistes blieb ein braunes Extract zurück, das etwas bitterlich schmeckte und in Aether nicht löslich war. Beim Erhitzen fing es an unvollkommen zu schmelzen, blähte sich stark auf und verkohlte ohne Spuren von Stickstoff. Die wässerige Lösung reagirte kaum merklich sauer und ward von *Leimlösung* und *Aetzsublimat* nicht verändert. *Gallustinctur* bewirkte in derselben einen starken, sich nicht absetzenden Niederschlag von schmutzig bräunlichgelber Farbe. *Bleizucker* entfärbte sie und bildete einen starken flockigen Niederschlag von schmutziger Fleischfarbe. *Concentrirte Schwefelsäure* brachte einen starken, sich nicht absetzenden Niederschlag von gelber Nankinfarbe, *kohlensaures Kali* eine dunklere Färbung und *Salpetersäure* eine blafsgelbe Trübung und gleichen Niederschlag hervor.

§. 14.

Der von Weingeist ungelöst gebliebene purpurrothe Farbestoff war trocken, pulverförmig, ebenfalls unlöslich in Aether und schwerlöslich in destillirtem Wasser. Beim Erhitzen verkohlte er leicht und vollständig, ohne zu schmelzen, und verbreitete einen starken Geruch nach verbrannten Federn; war also stickstoffhaltig. Die weinrothe wässerige Lösung war nicht sauer, ward durch *Chlor* entfärbt und gab mit *salpetersaurem* Silber einen violettröthlichen Niederschlag, während sie gänzlich entfärbt wurde. Durch *Essigsäure* und *con-*

centrirte Schwefelsäure entstand eine röthlichgelbe klare Flüssigkeit und schwacher scharlachrother Niederschlag; eben so verhielt sich *saures kleesaures Kali. Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Quecksilberoxyd* entfärbten die Lösung und bewirkten einen violett-röthlichen Niederschlag; eben so verhielt sich *Kalkwasser,* nur war der Niederschlag dunkler. *Aetzkali* veränderte die Farbe ins Bräunliche; durch *salzsaures Zinnoxydul* entstand ein rosenrother Niederschlag und Entfärbung der Flüssigkeit; durch *Alaunlösung* carminrothe Färbung und leichter geringer Niederschlag, durch *Eisenchlorid* olivenbraune Färbung ohne Niederschlag, durch *essigsaures Blei* ein schön violetter Niederschlag und gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit; diese Blei-Verbindung ward durch freie Säure nicht verändert.

§. 15.

Von dem ächten Schellack.

Es wurde etwas ächtes Schellack mit Aether so lange digerirt, als dieser noch etwas davon aufnahm. Die goldgelbe Flüssigkeit enthielt unser Alphaharz und etwas Wachs. Der ungelöste Antheil ward jetzt leicht von Weingeist von 85 Proc. in der gewöhnlichen Temperatur aufgenommen, wobei nur eine sehr unbedeutende Quantität von Wachs ungelöst blieb. Nach dem Verdunsten des Weingeistes erhielten wir ein Harz, das sich wie *Betaharz* verhielt. Das oben erwähnte Alphaharz zeigte beim Lösen in Weingeist einen bedeutenden Gehalt an Wachs. Alle diese Stoffe hatten dieselben Eigenschaften, wie wir sie bei denen des falschen Schellacks angegeben haben.

§. 16.

Von der Bereitung des falschen Schellacks.

Die Löslichkeit des Lackstoffs in einem mit Säuren versetzten Weingeist veranlaſsten uns jetzt auch, den falschen

Schellack auf folgende Weise darzustellen. Wir kochten nämlich ausgewaschenen Körnerlack mit Weingeist von 85 Proc., der mit etwas Schwefelsäure schwach gesäuert war. Dadurch wurde der Körnerlack bis auf wenige beigemischte Unreinigkeiten *gänzlich* gelöst. Wir liefsen die mit Wasser versetzte Flüssigkeit verdunsten und erhielten, nachdem der Rückstand mit Wasser gehörig ausgewaschen war, eine dem falschen Schellack ähnliche Substanz, die sich auf einer warmen Marmorplatte zu Tafeln ausbreiten liefs und sich nur zum Theil in Weingeist löste.

§. 17.
Resultate.

Wenn wir die Resultate unserer Untersuchung zusammenstellen wollen, so ergibt sich ungefähr Folgendes:

Der falsche Schellack besteht aus einem innigen Gemische von vier verschiedenen Harzen, etwas Wachs und Spuren von Lacksäure. Die beiden Alphaharze haben die Eigenschaften der Säure in hohem Mafse; das Betaharz ist minder saurer Natur *) und steht in Rücksicht seines chemischen Verhaltens gleichsam zwischen dem zweiten Alphaharz und Lackstoff in der Mitte. Der sogenannte Lackstoff scheint eine eigene Abtheilung der Harze zu bilden, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Aether und Weingeist, so wie durch die Unschmelzbarkeit und besonders durch die Löslichkeit in gesäuertem Weingeist charakterisiren. Durch die letztere Eigenschaft treten dieselben auf die Seite der harzigen Subalcaloide, und wir tragen kein Bedenken anzunehmen, dafs dieser Lack-

*) Wir fanden zwar darin auf verschiedene Weise Spuren von Lacksäure, die wohl ein Grund der schwach sauren Reaction seyn könnten. Wenn es möglich wäre das Betaharz davon zu befreien, möchte auch dieses wohl indifferent oder subalcaloidischer Natur wie der Lackstoff seyn.

stoff in unserer Harzmasse, den sauren Harzen gegenüber, die Stelle der Base übernimmt. Von Copal und vom Cautschuc, denen sich dieser Lackstoff nähert, ist er durch manche seiner Eigenschaften hinlänglich verschieden. Wir schlagen einstweilen den Namen *unlösliches Lackharz* für diesen Stoff vor. Im äufsern Ansehen und dem chemischen Verhalten ist viel Analogie mit geronnenem Eiweifsstoff, aber der Stickstoff fehlt, und die Umwandlung in ein wirkliches Harz durch die Behandlung mit Aetzkali zeigt seine verborgene Verwandtschaft zu den Harzen.

Die quantitativen Verhältnisse können wir, wie es bei Pflanzenanalysen überhaupt nicht anders möglich ist, nur ungefähr so angeben:

100 Theile des falschen Schellacks zerlegten wir durch die erste Behandlung mit Weingeist in

36 Procent Lackstoff
61 » Lackharz (Alpha-Betaharz)
3 » Wachs.

Dem Lackstoff entzog Aether noch 2 Theile eines Gemisches von Wachs und Harz, und der Rückstand von 34 Theilen hinterliefs beim Lösen in salzsäurehaltigem Weingeist noch ungefähr 4 Theile Wachs. Das Lackharz wurde zerlegt in 29 Theile Alphaharz und 32 Theile Betaharz; diese Menge Betaharz hinterliefs beim Lösen in Alkohol noch 1 Theil Lackstoff.

100 Theile Körnerlack verloren durch Behandlung mit Wasser 5 Proc. Farbestoff.

100 Gran des ausgewaschenen Körnerlacks enthielten:

25 Proc. unreinen Lackstoff,
3 » Wachs,
72 » Lackharz, welches aus 43 Th. Betaharz und 39 Alphaharz zusammengesetzt war.

Das Lackharz ist im falschen Schellack und im Körnerlack auf gleiche Art und in demselben Verhältnisse zusammengesetzt, denn 29 : 32 im falschen Schellack verhalten sich wie 39 : 43 im Körnerlack. Im falschen Schellack fanden wir 11 Procent mehr Lackstoff als im Körnerlack, in diesem dagegen so viel mehr Lackharz *). Das Verhältnifs des leicht schmelzbaren Wachses ist im falschen Schellack und Körnerlack gleich. In einer blonden Sorte des ächten Schellacks fanden wir 41 Proc. Alphaharz, 52 Proc. Betaharz und 7 Proc. Wachs.

Der ächte Schellack unterscheidet sich von dem falschen durch den Mangel des unlöslichen Lackharzes, und dieser letztere (falscher Schellack) kann wohl nur durch Behandlung des, von seinem Farbestoff befreiten, Körnerlacks mit siedendem sauren Weingeist bereitet werden.

Sehr interessant ist das erste Alphaharz durch seine orangegelbe Farbe und die schönen rein-violetten Salze, welche es bildet. Eben so ausgezeichnet ist das zweite Alphaharz durch den ihm allein zukommenden starken und ganz eigenthümlichen Geruch. Auch können wir nicht umhin darauf aufmerksam zu machen, wie das *erste Alphaharz* einen starken Gegensatz in allen seinen Eigenschaften gegen den Lackstoff bildet, während bei der Betrachtung der beiden in der Mitte

---

*) Der von uns bereitete falsche Schellack ist also völlig aufgelöster Körnerlack, der aber *als solcher* noch 11 Proc. weniger Lackstoff enthält, als wir im käuflichen falschen Schellack gefunden haben. Dieser Ueberschufs an Lackstoff rührt wahrscheinlich daher, dafs durch die Behandlung mit Säuren ein Theil des Betaharzes sich in Lackstoff verwandelt hat. Wird, wie man annimmt, der Schellack durch Ausschmelzen aus dem Körnerlack bereitet, so wird wahrscheinlich Lackstoff zurückbleiben, der dann vielleicht zur Bereitung des falschen Schellacks mit benutzt werden kann.

liegenden Harze ein fast unmittelbarer Uebergang zwischen allen diesen Stoffen in die Augen fällt.

Das Wachs hat alle Eigenschaften des vegetabilischen Wachses. Von den Harzen unterscheidet sich dieses besonders durch das Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure. Zu den festen Pflanzenfetten ist aber die Verwandtschaft des Wachses so grofs, dafs die Gränze schwierig zu bestimmen seyn möchte.

Da man nach allen Berichten das Schellack in Indien durch Ausschmelzen aus dem Körnerlack bereitet, so erklärt sich auch daraus, warum nur das schmelzbare Alpha- und Betaharz mit dem Wachs verbunden erhalten wird und der unschmelzbare Lackstoff zurückbleibt.

Der Körnerlack enthält dieselben Bestandtheile wie der falsche Schellack, aber aufserdem noch einen rothen azothaltigen, dem Carmin ähnlichen Farbestoff und einen gelben Extractivstoff. Nach unserer Meinung gehört blos der rothe Stoff den Insecten (Coccus Laccae) an. Die übrigen Stoffe sind die Säfte der Bäume, in deren Rinde harzreiche eigene Gefäfse enthalten sind, welche durch die Insecten verletzt werden. Der Lack kann also auch nur von solchen Pflanzen kommen, welche harzige Säfte enthalten. Um einigermafsen zu untersuchen, ob es Feigenbäume, namentlich Ficus religiosa und Ficus indica, sind, wie überall angenommen wird und wie aus den Berichten hervorgeht, die wir über diesen Gegenstand aus Indien von Kerr (Philosophical Transact. vol. LXX. vom Jahr 1781) besitzen, sammelten wir eine kleine Quantität des harzigen Milchsaftes der Ficus religiosa von einem Exemplar des hiesigen botanischen Gartens und zwar aus den jungen Zweigen des Baums. Der eingetrocknete Saft war blafsbräunlich, in Aetzkali mit gelber Farbe löslich. Schwefeläther entzog ihm ein ganz weifses, in Fäden

ziehbares Weichharz, das sich nicht in Weingeist löste. *) Weingeist von 90 Proc. nahm ein blassgelbes Harz auf, in dessen Lösung mit Bleizucker ein schwefelgelber Niederschlag entstand; von Aetzkali ward sie dunkelgelb gefärbt. Mit Wasser ward hierauf ein gummiger Extractivstoff ausgezogen, dessen Lösung durch Weingeist gefällt wurde und mit Bleizucker einen reichlichen schmutzig-gelben Niederschlag gab. Der vom Wasser nicht gelöste Rückstand ward für vegetabilisches Wachs erkannt. **)

Aus diesem Verhalten des harzigen Saftes der Ficus religiosa geht eine auffallende Verschiedenheit von der chemischen Constitution des Körnerlacks hervor, und wir können kaum annehmen, dass die Säfte dieser Bäume in Indien durch die Einwirkung der Insectenstiche so verändert würden. Diese Frage kann nur von einem Naturforscher entschieden werden, der in jenen Gegenden lebt und diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit schenken will. Vielleicht können wir durch unsern viel verdienten Freund, Herrn Dr. Wallich in Calcutta, etwas Näheres erfahren.

Vor der Hand scheint es uns am wahrscheinlichsten, dass von den verschiedenen Bäumen, welche ausser den Feigen-

---

*) Das oben erwähnte in Weingeist unlösliche Harz möchten wir für Vogelleim halten, dem das Cautschuk zunächst verwandt ist. Auffallend dabei ist die Aehnlichkeit dieses Milchsaftes mit dem aus einem jungen Baume von Ficus elastica, welcher früher von Nees von Esenbeck untersucht wurde (s. Buchn. Repert. f. d. Pharm. Bd. 22.). Wir sind jetzt nach zehn Jahren mit der Untersuchung desselben Saftes aus demselben Baume beschäftigt und finden den eingetrockneten *Saft des Stammes* mit dem ächten Cautschuk ganz übereinstimmend, während der *der Zweige* dem oben beschriebenen ähnlich ist.

**) Ein ähnliches Harz fand Bizio in dem Safte der Ficus Carica (s. Brand. Archiv Bd. 22.). — Vergl. auch Geiger und Reimann's Analyse dieses Safts im Mag. f. Pharm. Bd. 20. S. 145. D. R.

bäumen noch Lack liefern sollen, die Aleurites laccifera Willd. diejenige Pflanze sey, welche, einer harzreichen Familie angehörig, als die Mutterpflanze unsers Lacks angenommen werden kann.

Ueber das Asparagin;

von

Hrn. ***Regimbeau*** in Montpellier.

Nach folgendem Verfahren gelang es dem Hrn. Verf., sowohl aus dem Safte der Triebe von Asparagus acutifolius, wie aus dem der Triebe von Asparagus officinalis das Asparagin zu erhalten. Die im Monat Mai gesammelten Triebe wurden in angefeuchtete Leinwand eingeschlagen und an einem Orte von der gewöhnlichen Temperatur 3 bis 4 oder mehrere Tage, wenn es nöthig seyn sollte, hingelegt, indem sie in schwach angefeuchtetem Zustande erhalten wurden; nachdem sie durch diese unerläſsliche Vorbereitung einen Anfang der Zersetzung erlitten hatten, welchen man an einem ziemlich unangenehmen Geruche, der sich daraus entwickelt, leicht erkennen kann, wurden sie in einem Mörser von Marmor, unter Zusatz von etwas Wasser, zerquetscht und hierauf in Leinwand stark ausgepreſst. Der erhaltene Saft wurde erhitzt, um das Eiweiſs und das Chlorophyll gerinnen zu machen, worauf derselbe filtrirt, im Wasserbade concentrirt, wieder filtrirt und jetzt bis zur Syrupsconsistenz abgedampft wurde. Nach 12 bis 14 Tagen der Ruhe und der freiwilligen Verdunstung fand man das Gefäſs mit Krystallen ausgekleidet, die von einem wenig consistenten Extracte bedeckt waren; sie wurden mit kaltem Wasser oder mit schwachem Alkohol abgespült.

Besser noch gelang dem Verf. die Darstellung des Aspa-

ragins, vorzüglich aus dem Saft der Triebe von Asparagus officinalis, wenn er anstatt der freiwilligen Verdunstung, die Trockenkammer dazu benutzte, und ihn daselbst bis zur starken Syrupsconsistenz sich concentriren liefs, indem ihm zuvor etwas Weingeist, um die Zersetzung zu verhindern, zugesetzt war, worauf der so concentrirte, stets stark sauer reagirende Saft 3 bis 4 Tage lang der freien Luft überlassen wurde. Während dieser Zeit hatte sich eine grofse Zahl sehr regelmäfsiger, 6seitig prismatischer Krystalle von Asparagin ausgeschieden. Dieselben waren, gut abgespült, sehr weifs und rein, ihre Lösung aber röthete das Lackmuspapier sehr stark. In dieser letzten Eigenschaft pflichtet der Herr Verf. zugleich der Meinung der Herren Plisson und Henry bei, dafs das Asparagin mehr als eine Säure, als ein indifferenter Körper zu betrachten sey.

(Auszug aus dem Journ. de Pharm. Nov. 1834.)

Bemerkung über das Lupinin;

von

M. Cassola.

Wenn man das Mehl von den Saamen der gewöhnlichen Lupine mit Wasser behandelt, so erlangt dasselbe einen bittern Geschmack. Um davon die Ursache kennen zu lernen, hat Hr. Cassola dieses Mehl mit Alkohol von 40° in der Kochhitze behandelt. Die Flüssigkeit wurde fast noch kochendheifs filtrirt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand war von ziemlich lebhafter gelblich-grüner Farbe, sehr fest, glänzend und durchsichtig. In destillirtem Wasser wieder gelöst, mit Thierkohle entfärbt und zur Syrupsconsistenz wieder eingedickt setzte die Flüssigkeit sehr kleine weifse Körner ab, welche, mit einem vorzüglichen Microscope untersucht, keine

bestimmte Form erkennen liefsen; die zurückbleibende bittere Substanz der Lupine wurde langsam bis zur Trockne weiter abgedampft. Der Verf. hat ihr den Namen *Lupinin* gegeben.

Diese Substanz ist in Wasser sehr löslich; sie ist durchsichtig, sehr zerbrechlich, wie das arabische Gummi; sie zieht die Feuchtigkeit der Luft an und nimmt dann die Syrupsconsistenz an; sie ist sehr bitter; in wasserfreiem Aether und Alkohol ist sie unlöslich, in wässerigem Alkohol aber im Verhältnisse seines Wassergehaltes. Die Säuren und das Kali scheinen keine bemerkbare Wirkung auf diese Substanz auszuüben; wenn man die Wirkung der Salpetersäure durch Wärme unterstützt, so nimmt das Lupinin eine gelbe Farbe an, welche in die orangengelbe übergeht, indem es sich wie die Säure zersetzt.

NB. Das *Cubebin* und das *Lupinin*, von Hrn. Cassola dargestellt, scheinen uns keine unmittelbare Producte, sondern eine Zusammensetzung von mehreren Substanzen zu seyn.

J. F.

(Journal de chimie médicale, Nov. 1834.)

Analyse der Rinde von Prunus virginiana *);

von

Stephen Proctor; aus dem Englischen von *G. Trevet*.

Die getrocknete Rinde dieses Baums hat wenig Geruch; im frischen Zustande aber, oder wenn man davon kocht,

---

*) Der virginianische Pflaumenbaum (Prunus virginiana L., Prunus oblonga Moench) gehört den vereinigten Staaten an und wird in einigen Gärten Europa's angepflanzt. Die Rinde desselben, der einzige Theil, der davon in der Medicin Anwendung findet, ist styptisch, bitter und gewürzhaft von Geschmack. Nach Chapmann wendet man dieselbe gegen intermittirende Fieber an.

gleicht der Geruch derselben dem der bittern Mandeln. Sie besitzt einen bittern zusammenziehenden, aromatischen Geschmack, welchen sie dem Wasser und dem Alkohol mittheilt. Man verschafft sich eine Infusion davon, ein Arzneimittel, welches in der Pharmacopoe der vereinigten Staaten aufgenommen ist, indem man während 12 Stunden ½ Unze der Rinde in einer Pinte kalten Wassers erweichen läfst. Herr Proctor hält dies für die beste Form, in der man dieses Mittel verabreichen sollte; jedenfalls aber ist es der Tinctur und der Abkochung vorzuziehen. Die Wichtigkeit dieser Rinde als Arzneimittel hat Hrn. Proctor veranlafst, davon eine Analyse zu unternehmen; die, welche in verschiedenen Werken darüber zu finden ist, schien ihm nicht genügend zu seyn. Der gröfsere Theil der Schriftsteller suchte nämlich in der Gegenwart der Blausäure die besondern Wirkungen der Rinde, was jedoch kein Versuch bewiesen hat. Seine, nur die näheren Bestandtheile angebende Analyse der Rinde ist nun folgende:

1) Satzmehl,
2) Harz,
3) Gerbstoff,
4) Gallussäure,
5) eine fettartige Substanz,
6) Holzfaser,
7) eine färbende rothe Substanz,
8) flüchtiges Oel,
9) Blausäure,

Auch wendet man sie in der *Lungen-Schwindsucht*, der *Syphilis*, der schlechten Verdauung und den Wurmkrankheiten an. Der Gebrauch dieses Mittels ist in Amerika sehr allgemein, in Frankreich bis jetzt jedoch völlig unbekannt. Das davon abstammende destillirte Wasser ist ein heftiges Gift.

Anmerk. des Uebersetzers.

10) Salze von Kalk und Kali,
11) Eisenoxyd.

Das flüchtige Oel der Rinde von Prunus virginiana hat viel Aehnlichkeit mit dem der bittern Mandeln; es wirkt mit derselben Energie auf den thierischen Organismus, und könnte deshalb als ein Ersatzmittel desselben betrachtet werden. In der Gabe von 2 Tropfen genügt es, um in einigen Minuten eine starke Katze zu tödten.

Der verewigte Dr. Conwel spricht in seiner Dissertation über Pflanzen-Chemie von einem alkalischen Grundstoff, den er aus der Rinde des Prunus virginiana erhalten habe, und den er *Cerasin* nannte. Herr S. Proctor glaubt, daſs dieses Alkali nichts als Kalk gewesen sey. (Journal of the Philadelphia Coll. of Pharmacy.)

(Journal de chimie médicale, Nov. 1834.)

Analyse der Cimicifuga racemosa;

von

M. John.

Uebersetzt aus dem Journal of the Philadelphia Coll. of Pharmacy von *G. Trévet.*

Die Wurzel dieser Pflanze, der einzige Theil derselben, welcher angewendet wird, ist gebildet aus:

1) einer fettartigen Substanz,
2) Gummi,
3) Satzmehl,
4) Harz,
5) Gerbstoff,
6) Wachs,
7) Gallussäure,
8) Zucker,

9) Oel,
10) einer schwarzfärbenden Substanz,
11) einer grünfärbenden Substanz,
12) Holzfaser,
13) Salze von Kalk, Kali, Magnesia und Eisenoxyd.

(Journal de chimie médicale, Nov. 1834.)

Historische, chemische und pharmaceutische Untersuchungen über die Wurzel des stengellosen Traganths (Astragalus exscapus L.);

von

Hrn. *Fleurot* zu Dijon.

Herr Dr. Cuynat theilte der medicinischen Gesellschaft zu Dijon mehrere Beobachtungen mit, über die Anwendung und guten Erfolge der Wurzel des *stengellosen Traganths* (Astragalus exscapus L.) in Heilung solcher syphilitischen Krankheiten, die den gewöhnlich angewendeten schweifstreibenden und Quecksilber-haltigen Mitteln widerstanden. Bei dieser Gelegenheit wurde dem Hrn. Verf. dieses Artikels von mehreren Mitgliedern der Auftrag, ihnen von dieser Wurzel zu verschaffen, um damit nach den von Hrn. Cuynat bezeichneten Gaben weitere Versuche über die Heilung dieser Krankheiten anzustellen.

Hiernach glaubt der Hr. Verf., dafs die Wurzel dieser Pflanze die Aufmerksamkeit der Aerzte verdient, und nachdem er eine geschichtliche Darstellung über den früheren Gebrauch derselben in Ungarn und Deutschland in ähnlichen Krankheiten gab, geht er zur Beschreibung der Pflanze, vorzüglich um Verwechselungen zu vermeiden, über. Dieser läfst er eine

selbst besorgte chemische Untersuchung folgen, und macht dann noch auf die Form des Gebrauchs dieser Wurzel aufmerksam.

Beschreibung.

Astragalus exscapus Lin., Mantissa 275. Astragaloïdes syphilitica Mönch. Diadelphia Decandria; Familie der Hülsenfrüchte, 5te Unterabtheilung. Astragaleae D. C. Prodromus Vol. 2. pag. 302.

Generische Kennzeichen: Kelch 5zähnig; Krone schmetterlingsartig mit stumpfem Kiel; Hülse zweifächerig, durch eine Art Scheidewand getrennt, welche durch den Eindruck der unteren Nath der Klappen entsteht.

Die in Rede stehende Art gehört zur Abtheilung Caprini D. C. loc. cit., welche sich durch Blattansätze, die an dem Blattstiele angewachsen sind, durch unbewehrte Blattstiele, gelbe Blume und nicht aufgeblasenen Kelch unterscheidet.

Kennzeichen der Art. Pflanze stengellos; Blätter geflügelt, bedeckt, besonders die Blattstiele, mit langen weifsen Haaren; Blättchen oval, 25 — 30; Blumen kurzgestielt, an der Basis der Blattstiele angehäuft; Kelchzähne lang und spitz; Krone glatt; Hülse eiförmig, spitz, weichstachelig, zottig, stiellos und schwach zusammengedrückt.

Der stengellose Traganth wächst in den Alpen von Wallis, in Thüringen, Oesterreich, Ungarn und der Ukraine. Die Wurzel desselben ist dick, tief eingehend, stark und fleischig, gewöhnlich einfach und nur oben am Wurzelstock verästelt, ungefähr 18 — 20″ lang, im Aeufsern von brauner Farbe, hier und da mit Warzen, von welchen die Faserwurzeln ausgehen, versehen oder auch zuweilen kleine Knöllchen zeigend. Getrocknet ist diese Wurzel leicht, und schwimmt auf dem Wasser, wenn sie zerschnitten ist; ihre Textur erscheint schwammig; das Innere ist schön hellgelb. Diese Färbung

bietet eine Eigenthümlichkeit dar, die, nach dem Hrn. Verf., sich bei keiner andern officinellen Wurzel wiederholt, und deshalb als specifisch gelten kann. Ein Geruch ist nur an großen Quantitäten zu gewahren; er ist dann ziemlich stark und dem frischen Süßholze ähnlich. *)

Chemische Untersuchung.

Der Hr. Verf. behandelte die Wurzel mit Aether, Alkohol, Wasser und Reagentien, und hält sich darnach berechtigt, folgende nähere Bestandtheile davon aufstellen zu können:

1) Eine eigenthümliche Substanz, die in Wasser und Weingeist löslich ist und einen schwachen bittern Geschmack erregt,
2) ein aromatisches Harz,
3) ein fettes Oel,
4) einen gährungsfähigen Zucker,
5) Stärkmehl und
6) mineralische Salze.

Als die beste Form für die Anwendung empfiehlt der Herr Verf. eine Infusion bei 70 bis 80° C. und einen Syrup aus 2 Pfund der Wurzel und 6 Pfund Zucker dargestellt.

In einem Nachsatze bemerkt der Herr Verf. noch, daß während der Abfassung dieses Artikels mehrere Aerzte zu Dijon mit Sorgfalt die Erfolge der Wurzel, in Gestalt von Decocten verabreicht, bei alten syphilitischen Fällen beobachtet hätten, die stets günstig gewesen wären.

(Auszug aus dem Journal de chimie médicale, Nov. 1834.)

---

*) Vergl. hiemit die Beschreibung dieser Wurzel in meinem Handbuch der Pharmacie Bd. 2. S. 1422. Gr.

Bemerkungen über die bittere Manioc und analytische Versuche über den Saft der Wurzel derselben;

von

Hrn. *O. Henry.*

Ueber die Manioc (Jatropha Manihot, Janipha Manihot), ein der Familie der Euphorbiaceen angehöriger und aus Amerika stammender Strauch, der von Florida bis zum Magellanslande, wie in mehreren Gegenden Asiens und Afrika's, als eine vorzügliche Quelle der Nahrung häufig gebauet wird, verdankt der Hr. Verf. seinem Freunde und Schwager, dem Hrn. Dr. Sureau, der längere Zeit in Domingo sich aufhielt, folgende sehr zuverlässige Mittheilungen.

Die Janipha Manihot bietet sich in 2 sehr verschiedenen Species dar, nämlich einer *süſsen* nicht giftigen, und einer anderen *bitteren,* die neben dem Nahrungsstoff ein eben so heftiges als durchdringendes Gift enthält; diese letztere Art ist meist die angebauteste.

Es ist ziemlich schwer, die Wurzel der einen Species von der der andern zu unterscheiden; wenn man sie genau untersucht, bemerkt man immer in den Wurzeln der *süſsen Manioc* gegen das Innere holzartige Fäden, welche man in der der *bittern Manioc* nicht gewahrt; überdem erweicht sich die erste bei dem Trocknen wie beim Kochen, während die andere nichts ähnliches erleidet, sondern hart bleibt. Man bereitet von beiden Arten die *Cassava,* das *Couscoussamehl (la farine de couscousse)* und die *Tapioca.*

Um die Cassava zu erhalten, wäscht man die von der Gröſse eines Arms gelieferten Wurzeln, worauf man sie der Wirkung eines groben Reibeisens unterwirft und in einem Sack von mehreren Geweben auspreſst. Dies geschieht beson-

ders mittelst eines Instruments, welches an einen Filtrirbeutel erinnert, und der aus einem mittelmäfsig dichten und sehr starken Gewebe von Baumrinde gefertigt ist; mit Hülfe eines gegen die Basis durch aufgehängte Steine oder Gewichte ausgeübten Druckes fliefst der flüssige Theil ab, der in untergesetzten Gefäfsen aufgefangen wird. Hierauf bereitet man die Cassava oder das Cassava-Brod, indem man dieses wohl ausgeprefste Mark auf Eisenplatten in Lagen von 1 bis 2 Zoll Dicke ausbreitet, und in Gestalt von grofsen Kuchen ausbackt, welche man sofort auf dem Stroh der Negerhütten austrocknen läfst.

Die Manioc-Wurzel liefert eine grofse Menge Satzmehl, welches man auf die gewöhnliche Weise darstellt und in den Colonien unter dem Namen Stärkmehl (Cipipa, Moussache) verkauft. Die Wäscherinnen bedienen sich desselben, um die Wäsche zu stärken, sie ziehen jedoch das Arrow-root vor, welches sie uneigentlich *Sago* nennen.

Für die medicinische Praxis dieses Landes ist es wichtig, sich von der Abstammung des zu verwendenden Stärkmehls zu versichern, denn man hat ziemlich heftige Zufälle von dem Gebrauche des Stärkmehls der Manioc, das schlecht ausgewaschen war, erfolgen sehen.

Die Theile des Marks, welche nicht durch das Sieb gegangen sind, werden getrocknet, schwach geröstet und zerrieben, um ein sehr grobes Mehl daraus zu bilden, welches *Couscoussa-Mehl* oder *Tapioca* genannt wird. Mit Milch gekocht stellt es ein vortreffliches Nahrungsmittel dar.

Wie schon gesagt, ist die Wurzel der bittern Manioc sehr giftig; das giftige Princip befindet sich im Safte derselben; es ist sehr flüchtig, und sein durchdringender Geruch nähert sich sehr dem der Blausäure. Wie gefährlich aber auch der Saft der bittern Manioc sey, so wenden die Neger doch oft das frische Mark der Wurzel in dicken Lagen auf

grofsen offenen Geschwüren an, ohne irgend eine Belästigung zu verspüren, während sich die Wunde merklich bessert. Es ist wahrscheinlich, dafs, wenn die Blausäure einen Theil des giftigen Stoffes in dem Verhältnisse, wie es der Geruch dieses Saftes und die Flüchtigkeit des Giftes anzuzeigen scheint, ausmacht, man gewifs nicht ungestraft dieses Mark auf so geöffnete Oberflächen anwenden dürfte, wenn es überhaupt nicht Theile betraf, die wenig Lebenskraft zeigen; denn es sind stets alte, schwammartige und schwielige Geschwüre, auf die man es anwendet.

Ueber die giftige Wirkung des Saftes der bittern Manioc theilt der Herr Verf. noch sichere Angaben seines Freundes weiter mit, und geht hierauf zu einer qualitativen Untersuchung des Saftes der bittern Manioc selbst über, wovon ihm Hr. Dr. Sureau eine wohlverwahrte Flasche voll, begleitet von einer Parthie des über diese Pflanze abdestillirten Wassers, besorgt hätte. In diesem letztern fand der Hr. Verf. keine Spur von Blausäure und überhaupt nichts der Beachtung werthes; der Saft indefs verhielt sich, der Hauptsache nach, wie folgt:

Die aus dem frischen Marke durch Auspressen erhaltene Flüssigkeit war von gelblich-grüner Farbe, wenig consistent, durchscheinend, vorzüglich nach der Filtration, welche daraus einige stärkmehlartige, mit Pflanzenleim gemischte Parthieen absonderte. Der Geschmack hinterliefs etwas Bitterkeit und war anfänglich nicht unangenehm. An der freien Luft verdampft hinterliefs er deutlich zu unterscheidende kleine krystallinische Körnchen.

Die Reagentien zeigten nur eine sehr geringe Menge Kalk an, ergaben aber die Gegenwart einer ziemlich starken Säure. Der Alkohol verursachte die Bildung von weifsen, schleimartigen Flocken darin, und durch Baryt, so wie durch salpetersaures Silberoxyd wurden Niederschläge erhalten.

Wenn der Manioc-Saft der Wirkung der Wärme ausgesetzt wurde, entwickelte sich ein ziemlich lebhafter Geruch nach Blausäure, dem ein anderer sehr stechender Geruch folgte. Um die Natur dieser flüchtigen Stoffe zu bestimmen, sammelte der Verf. mit der gröſsten Sorgfalt die Dämpfe in einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; es bildeten sich bald weiſse Flocken, welche, für sich auf einem Uhrglas gesammelt, mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure einen unzweideutigen Geruch nach Cyan (? wohl nur Blausäure; d. R.) ergaben. Es existirt somit in dem Safte der Manioc entweder Blausäure, oder ein Stoff, der ihre Entstehung veranlassen kann. Nach diesem Versuche trübten die weiter erhaltenen Dämpfe, welche sich durch den eigenthümlich stechenden Geruch auszeichneten, die Silberauflösung nicht mehr; der Hr. Verf. sammelte sie in ganz reinem Wasser, welchem die Flüssigkeit bald unzweideutig wahrzunehmende saure Eigenschaften mittheilte.

Die weiteren Versuche auf diese Säure, wie auf die übrigen Bestandtheile des Saftes, belehrten den Hrn. Verf., daſs er im Ganzen enthalte:

1) Blausäure, oder wenigstens einen flüchtigen Stoff, der die Entstehung derselben veranlassen kann.
2) Essigsäure, ohne Zweifel durch das ursprüngliche Vorhandenseyn einer gewissen Menge Zucker in der Manioc hervorgebracht.
3) Ein organisches Salz, welches Magnesia zur Base hatte und wovon die Säure dem Hrn. Verf. eigenthümlich zu seyn scheint (acide manihotique).
4) Ein bitteres, scharfes Princip, kratzend im Halse, sehr auflöslich in Wasser und Alkohol.
5) Eine braune Substanz, zusammengesetzt, eben so löslich, von einem osmazomartigen Geschmacke, gemengt mit einer Spur gährungsfähigen Zuckers.

6) Einige unbedeutende Salze, und besonders phosphorsauren Kalk.

7) Stärkmehlartiges Satzmehl und Pflanzenleim, welche in dem unfiltrirten Safte den unauflöslichen Satz bildeten.

(Auszug aus dem Journal de Pharm. Nov. 1834.) *)

Bemerkung über das Gerinnen des vegetabilischen Eiweisses durch den electrischen Strom;

von

Hrn. *Lassaigne.*

Die Thatsache von dem Gerinnen des thierischen Eiweifses an dem positiven Pole der Voltaischen Säule, zuerst und schon vor längerer Zeit von M. Brandes beobachtet, ist seitdem durch eine grofse Zahl von Chemikern wieder bemerkt und wiederholt worden. Dieses einfache Phänomen ist von mehreren Physiologen verschiedentlich erklärt worden; gegenwärtig scheint die Auslegung die wahrscheinlichste, dafs sich dasselbe von der Zersetzung der Salze, die mit dem flüssigen Eiweifs von Natur aus gemischt sind, herleiten lasse, indem die Säuren derselben, durch ihre electro-negative Qualität von dem positiven Pole angezogen, sich direct mit dem Eiweifs vereinigen und so dasselbe in eine Zusammensetzung umbilden können, die in Wasser unlöslich ist.

Die Gegenwart von einem stickstoffhaltigen Stoff in gewissen Pflanzentheilen, der dem animalischen Eiweifs ähnlich ist, wurde bis jetzt nur nach einer gewissen Anzahl von Eigenschaften, die jenem mit diesem unmittelbar gemein sind, wie das Gerinnen seiner Auflösung durch die Wärme, durch Säuren, durch Quecksilberchlorid, Alkohol, Gerbstoff, ge-

*) Diese, so wie die vorhergehenden Pflanzen-Analysen sind zum Theil sehr unvollständig. D. R.

wisse metallische Salze, die Producte der trockenen Destillation u. s. w., ermittelt.

Man weifs jedoch noch nicht, ob die Zusammensetzung dieser beiden Körper genau dieselbe ist, d. h. ob ihre elementaren Bestandtheile auf gleiche Weise unter einander verbunden sind. Obgleich für diesen Augenblick meine Arbeit nicht auf diesen interessanten Gegenstand der organischen Chemie gerichtet ist, so wünschte ich doch durch einen directen Versuch darthun zu können, ob das aus den Vegetabilien erhaltene Eiweifs sich vor der galvanischen Säule wie das aus dem Eie, dem Blute und den Muskeln ausgezogene verhalte. Zu diesem Ende wurde eine wässerige Lösung von Eiweifs, erhalten, indem das Mark der zerriebenen und stark ausgeprefsten süfsen Mandeln mit kaltem destillirtem Wasser behandelt wurde, in 2 kleine Glasröhren gebracht, die mittelst eines angefeuchteten Bündelchens von Amiant und den zwei von den Polen eines thätigen galvanischen Trogapparats ausgehenden Platindräthen unter einander in Verbindung standen, und so der Wirkung des Stromes ausgesetzt.

Nach einigen Minuten der Einwirkung beobachtete man am positiven Platindrathe eine weifse, halbdurchsichtige Masse, von der derselbe umzogen war, die sich während der Dauer der Operation vermehrte und sich hierauf in weifsen Flocken fällte. Die Flüssigkeit, welche mit dem vom negativen Pole kommenden Platindrathe in Berührung war, zeigte nur eine geringe Trübung.

Da nach $^3/_4$ Stunden der Apparat sich fast ohne Wirkung zeigte, wurde der Zustand der beiden Auflösungen geprüft, wobei sich es bestätigte, dafs die Auflösung, in welcher das Eiweifs zum Gerinnen gekommen war, *das Lackmuspapier röthete,* während diejenige, welche in der mit dem Drathe des negativen Pols in Verbindung stehenden Röhre befindlich war, *das geröthete Lackmuspapier wieder blau herstellte.*

Können diese Thatsachen nicht zu Beweisen dienen, dafs die natürlich sich in der Auflösung des vegetabilischen Eiweifses befindenden Salze zersetzt worden sind, und dafs, wie beim Fällen des thierischen Eiweifses durch die electrische Säule, die Gerinnung des vegetabilischen Eiweifses durch den Uebergang der Säuren nach dem positiven Pole hervorgerufen worden sey?

Die Resultate dieses neuen Versuchs, zu den schon bekannten Eigenschaften des vegetabilischen Eiweifses gesellt, scheinen die gröfste Aehnlichkeit desselben mit dem, welches sich in den thierischen Flüssigkeiten findet, darzuthun. Dennoch aber bleibt es noch übrig, durch die elementare Analyse dieser beiden Substanzen nachzuweisen, bis zu welchem Grade sie sich weiter ähnlich sind.

(Journal de chimie médicale, Nov. 1834.)

Zweite Abtheilung.
Therapie und Arzneiformeln.

Ueber die Phosphor-Präparate;
von *O. Henry.*

Der Phosphor hat der Therapie schon verschiedene ziemlich wichtige Heilmittel geboten, und verdient wohl aufs Neue die Aufmerksamkeit der Aerzte; allein die Schwierigkeit, eine Auflösung oder selbst nur Vertheilung von demselben in der Art zu erhalten, dafs man gegen jeden Zufall gesichert wäre, hat schon mehr als Einmal seine Anwendung verhindert. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und die Anfragen des

Hrn. M. Solon zu beantworten, hat Hr. Soubeiran, Chef de la pharmacie centrale, hierüber sehr interessante Beobachtungen, wovon wir hier das Wichtigste geben wollen, angestellt.

Nachdem er sich zuerst durch Versuche und die Analyse von der Auflöslichkeit des Phosphors in gewissen Auflösungsmitteln überzeugte, erkannte er, daſs die verschiedene Löslichkeit desselben nicht sowohl von den Auflösungsmitteln selbst, als vielmehr von den dabei angewendeten Temperaturen abhängig sey.

Wegen der groſsen Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff, vorzüglich im feinzertheilten Zustande, welches in therapeutischer Hinsicht sehr zu beachten ist, schlägt er vor, denselben nur in sehr geringen Mengen den Arzneien beizumischen, denn sie verschlucken sonst, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und bilden phosphorige Säure. Es ist auſserdem nöthig, diese Arzneien in gut verschlossenen, ganz angefüllten, zuweilen auch mit schwarzem Papier überzogenen Gefäſsen aufzubewahren.

Es folgen hier die verschiedenen arzneilichen Zusammensetzungen, womit er sich beschäftigt hat.

Phosphorhaltiger Aether.

Herr Soubeiran wendet dazu wasserfreien, zuvor seines Alkoholgehaltes durch Auswaschen mit einer hinreichenden Menge Wassers beraubten und alsdann über Chlorcalcium abdestillirten, Aether an. Nachdem er den Phosphor durch das Verfahren von Casaseca (Journal de Pharmacie t. XVI) zertheilt hatte, brachte er eine gewisse Menge davon in ein mit Aether angefülltes Fläschchen und stellte dasselbe

ins Dunkle. Bei öfterm Umschütteln des Gemenges gieſst man nach einigen Tagen den Aether in Fläschchen von sehr geringem Inhalte, welche man sehr gut verschlossen hält und mit einem vom Lichte undurchdringlichen Papiere bekleidet. Eine Unze dieses Aethers enthält 4 Gran, d. i. den 1/144 (?) Theil seines Gewichts an Phosphor.

Phosphorhalitges Oel.

Man nimmt

1 Theil Phosphor und
30 » Oliven- oder Mandelöl,

bringt das Oel in eine davon fast vollkommen angefüllt werdende Flasche, setzt hierauf demselben den Phosphor zu und erhitzt das Ganze im Wasserbade von 100° C. 15 oder 20 Minuten lang. Wenn durch die erste Einwirkung der Wärme die atmosphärische Luft aus dem Glase entfernt worden ist, verschlieſst man dasselbe sorgfältig, um so die Oxydation des Phosphors zu umgehen. Man schüttelt alsdann mehrere Male das Ganze gut durcheinander, worauf man das Oel durch Ruhe sich klären läſst, und es in kleine, gut verschlossene und mit schwarzem Papier umgebene Flaschen abgieſst.

Eine Unze Oel enthält 4 Gran Phosphor.

Phosphorhaltiges Fett.

Man erhält diese Mischung durch ein dem vorhergehenden ganz ähnliches Verfahren; nämlich nachdem man abgewogen hat:

1 Theil Phosphor
50 » Fett,

macht man das letztere wie oben im Wasserbade schmelzen und fügt den Phosphor hinzu; wenn dieser aufgelöst worden ist, muſs man das Fläschchen aus dem kochenden Wasser

entfernen und anhaltend bis zum völligen Erkalten des Fettes das Ganze durchschütteln. Bei diesem Präparate finden sich 12 Gran Phosphor in einer Unze desselben; es ist leicht, diesen Gehalt nach Willkühr zu vermindern; allein seine Schwierigkeiten würde es vielleicht haben, ihn zu erhöhen, indem nicht sehr fein zertheilter Phosphor sich in dem Fett ungleich vertheilen könnte.

Phosphorhaltige Mixtur.

Von allen üblichen Mitteln, den Phosphor innerlich anwenden zu können, findet Hr. Soubeiran folgende Mixtur für die vortheilhafteste, nämlich:

2 Unzen Gummisyrup
2½ » phosphorhaltigen Aether und
2 » Pfeffermünzwasser.

Nachdem der Syrup abgewogen ist, fügt man obigen phosphorhaltigen Aether bei, schüttelt hierauf gut durcheinander, indem man nach und nach das Pfeffermünzwasser zusetzt. Diese Mixtur enthält 2 Gran Phosphor auf die Unze.

Phosphorhaltige Emulsion.

Wenn man für den innerlichen Gebrauch eine reichhaltigere Gabe an Phosphor anwenden will, so schlägt Hr. Soubeiran folgende Vorschrift dazu vor:

R. Olei phosphorat. Unc. unam
Pulv. Gi. arabic. Dr. duas
Aq. menth. pip. Unc. tres
Syrup. simpl. Unc. duas.

Hiervon mischt man zuerst das Gummi mit 10 Drachmen des Wassers, fügt das Oel hinzu, mischt innig und setzt alsdann nach und nach den Syrup und den Rest des Wassers unter beständigem Umrühren bei. Dieses, wie das vorhergehende

Medicament müssen in einem gut verschlossenen und gegen den Zutritt des Lichts verwahrten Gefäfse aufbewahrt werden.

(Aus dem Bulletin genéral de thérapeutique; im Journal de Pharmacie Oct. 1834. p. 593.)

Verdünnte Schwefelsäure als Präservativ gegen Bleikolik und zur Heilung derselben;

von Dr. *Gendrin.*

Dafs lösliche schwefelsaure Salze die besten Gegenmittel gegen Bleivergiftungen, Bleikolik u. s. w. sind, ist bekannt. Nach Dr. Gendrin leistet verdünnte Schwefelsäure dieselben Dienste, und er benutzt sie zugleich mit glücklichem Erfolg in Bleiweifsfabriken, wo den Arbeitern Limonade mit Schwefelsäure als tägliches Getränk gereicht wird. Seit der Zeit als dieses Mittel angewendet wurde, war in der unter Boards Leitung stehenden Bleiweifsfabrik die Bleikolik verschwunden; Krämpfe und Nervenzufälle, die sich hie und da noch einstellten, rührten von Bleiweifs her, das sich in die Oberhaut absetzte. Sie wurden durch Waschen der Haut mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt.

(L'Institut, 14. Juin 1834.)

Ammonium carbonicum gegen Scharlach.

Dieses von Amerika aus so sehr gepriesene Mittel leistete Dr. Strahl überraschend gute Dienste, selbst bei dem bösartigsten Scharlach; von 140 Kranken verlor er keinen einzigen! Auch Dr. Roesch in Schwenningen bestätigte die guten Wirkungen des kohlensauren Ammoniaks beim Scharlach im Allgemeinen. Die Form ist folgende:

R. Ammon. carbonici ʒjj,
Aquae destillatae Unc. sex,
Syr. Althaea Unc. unam.
MDS. Alle 2 Stunden ½ bis 1 Eſslöffel voll.
(Würtemb. medic. Corresp. Blatt Bd. 3. S. 205.)

Mixtur gegen Sodbrennen.

R. Aquae destillatae Uncias quinque,
— Menthae Unciam semis,
Spiritus Salis Ammoniaci caustici Guttas tres.
Misce. — Auf einmal zu nehmen.

Von den alaunhaltigen Präparaten gegen die krebsartigen Geschwülste des Mutterhalses.

Hr. Fuster führt als ein zuweilen heilendes, gewöhnlich aber nur linderndes Mittel die alaunhaltigen Präparate gegen die Mutterhals-Geschwülste und selbst gegen die einiger anderer Theile des Körpers an. Man weiſs, daſs es eine Menge Mittel ohne sonderlichen Erfolg gegen diese fürchterlichen Krankheiten gibt, die nach und nach in Gebrauch gebracht sind; allein keines scheint zu ähnlichen guten Erfolgen zu führen, wie die alaunhaltigen Zusammensetzungen. Der Alaun wird äuſserlich theils als Einspritzungen in die Scheide, theils als locale oder allgemeine Bäder verwendet, und innerlich in Gestalt von Pillen. Folgende Verhältnisse sind dazu angegeben: die Einspritzungen setzt man aus einem Decocte von Leinsaamen oder von Althäawurzel, dem man pr. Liter 5 bis 6 Tropfen Laud. liquid. S. und ½ Unze Alaun zufügt, zusammen

dieses Quantum kann zu 3 bis 4 Einspritzungen von 4 zu 4 Stunden dienen. In derselben Zeit läfst man Pillen, zusammengesetzt aus 1 Drachme Alaun und so viel Rosenblätter-Conserve, dafs sich daraus 36 Pillen formen lassen, gebrauchen; diese werden zweimal des Tages zu 4 bis 6 Stück genommen. Endlich macht man die Behandlung vollständig durch den Gebrauch von lauwarmen Bädern, in welchen 1, 2, 4 oder 5 Unzen Alaun enthalten sind, und die man local wie allgemein verwendet.

Kupfer-Vitriol gegen häutige Bräune;
von Dr. *Dürr* zu Hall.

Dr. Dürr beschreibt 12 Fälle von Croup mit und ohne Complication eines acuten Exanthems, die er mit dem glücklichsten Erfolg, zum Theil ohne Blutegel und andere Arzneimittel, mit Kupfervitriol behandelte. Das Mittel wurde in Pulverform, mit Succ. Liquiritiae gemengt, gereicht; die Dosis war 1/8, 1/6, 1/4 bis 1/3 Gran, je nach dem Alter des Kindes, alle 1/4 Stunde, bis etliche Mal Erbrechen erfolgte; dann gab man es in gröfsern Intervallen (alle 2 Stunden). Dazwischen erhielten die Kranken öfter einen Kaffeelöffel voll von einem Säftchen, aus Ol. Amygd. dulc., Vitell. Ovi āā ʒjj und Syr. Althaeae ℥jß bestehend.

(Würtemb. med. Corresp. Blatt 3ter Bd. 1834. S. 135.)

Von der Anwendung der Goldpräparate in einigen lymphatischen und syphilitischen Krankheiten.

Die von Herrn Dr. Chrestien schon vor mehreren Jahren gelobten Goldpräparate sind der Gegenstand neuer Beob-

achtungen gewesen, welche die glücklichen Erfolge, die man davon erhalten, und die Eigenschaften, die man ihnen beigelegt hat, zu bestätigen scheinen; denn es sind die Versuche mit genügendem Erfolg, sowohl in Deutschland, wie in Rufsland, Italien und Amerika wiederholt worden.

Hr. Chrestien hat seitdem Gelegenheit gehabt diese Arzneimittel, besonders in der Behandlung der Aussatzkrankheiten, anzuwenden. Für diese letzteren scheinen die Erfolge zuverlässig vortheilhaft zu seyn.

Da es oft nützlich ist, mit den verschiedenen Formen, in welchen man das Gold anwendet, abzuwechseln, sey es in feinzertheiltem metallischen Zustande, oder in dem als Oxyd und besonders in dem als Chlorgoldnatrium; so folgen hier mehrere Compositionen, denen es als Grundlage dient:

Zeltchen aus Chlorgoldnatrium.

Trockenes Chlorgoldnatrium	5 Gran
Pulverisirter Zucker	1 Unze.

Man zerreibe und mische genau, worauf man mittelst Traganthschleim 60 Zeltchen daraus formt, wovon jedes 1/12 Gran des Goldsalzes enthält.

Pillen von Chlorgoldnatrium.

Trockenes Chlorgoldnatrium	10 Gran
Kartoffelstärkmehl	4 Drachmen
Arabisches Gummi	1 »
Reines Wasser	1 »

Man mischt das Gummi und das Stärkmehl, worauf man das Goldsalz in dem Wasser löst und mittelst dieser Lösung die Masse anfertigt, aus der 120 Pillen gebildet werden, wovon jede also auch 1/12 Gran des Goldsalzes enthält.

Mit Syrup vereinigt, wird das Chlorgoldnatrium in dem Verhältnisse von 1 Gran des Salzes auf 6 Unzen des Syrups

genommen; und die Auflösung in destillirtem Wasser, als Abführungsmittel (comme détersif), in dem von 1 Gran des Goldsalzes auf 10 Unzen der Flüssigkeit.

Im Uebrigen darf man diese Mischungen nur kurze Zeit vor der Verabreichung anfertigen, um ihre Zersetzung zu vermeiden, so wie man sie gegen die Wirkungen des Lichts zu sichern hat. *)

Bei Gelegenheit der Bereitungen des Cyangoldes, vorgeschlagen durch Hrn. Figuier, wie bereits in diesem Journale mitgetheilt worden ist (S. 238 dieses Bandes), macht Herr Chrestien, indem er erinnert, daſs die Anwendung dieses Cyanürs ihm angehöre, auf mehrere Ungenauigkeiten in den für die Kranken vorgeschriebenen Gaben aufmerksam. So schlägt er vor, für die Einreibungen anfänglich 1 Gran des Cyanürs innerhalb 15 Tagen, hierauf eine gleiche Menge innerhalb 14 Tagen u. s. w. anzuwenden, bis man zu 1/8 oder 1/6 Gran per Tag, wenn der Fall es erheischen sollte, gelangt.

Die Pillen oder Zeltchen betreffend schlägt er vor, zum ersten Male 1/16, 1/18 Gran des Cyangoldes, welche Menge man für Erwachsene selbst bis zu 1/4 Gran erhöhen kann, anzuwenden.

(Auszug aus dem Bulletin général de thérapeutique; im Journal de Pharmac. Nov. 1834.)

---

*) Hr. Emeri hat, ebenfalls mit groſsem Erfolg, das Chlorgoldnatrium im Hospital St. Louis gegen hartnäckige syphilitische Geschwüre angewendet. Er verordnete die Composition als Einreibung auf die Zunge in Gaben von 1/12, 1/10 und selbst 1/8 Gran, mit Zucker vermischt, indem er dem Kranken, während der Dauer der Behandlung, einen schweiſstreibenden Trank von Guajac oder Sassaparille verabreichen lieſs.

Vom Extractum Aconiti gegen den scharfen Fluss (rhumatisme aigu).

Hr. Lombart, ein junger ausgezeichneter Arzt zu Genf, bedient sich des Extract. Aconit. mit so vielem Erfolg gegen den scharfen Fluſs (rhumatisme aigu), als daſs wir es mit Stillschweigen übergehen können.

Das Extract wird bereitet, indem der Saft der frischen Pflanze vorläufig bis zum Gerinnen erhitzt wird, worauf er filtrirt, im Wasserbade abgedampft, in Alkohol wieder aufgenommen und aufs Neue bei gelinder Wärme bis zur Consistenz einer Pillenmasse abgedampft wird.

Dieses Extract wurde anfänglich fast immer zu ¼ oder ½ Gran 2mal des Tags verabreicht, dann die Gabe von 2 zu 2 Stunden endlich bis zu 6 bis 9 Gran täglich erhöhet. Letztere Menge hat Hr. Lombart niemals überstiegen, und gelangte hiebei zu guten Erfolgen.

Bei der Wirkung des Eisenhuts lieſsen die Schmerzen und die Geschwulst der Gelenke vollständig nach, und bald auch erfolgte die Resorption des Gelenkwassers in den verstopften Scheiden.

Kein schlimmer Zufall auf den Darmcanal oder auf die Haut zeigte sich, und nur bei einer erhöheten Gabe (1½ Drachmen z. B. innerhalb 24 Stunden) hat man einen starken Gehirnreiz bemerkt.

Von der Anwendung des Iods durch die endermische Methode in einigen Fällen der allgemeinen wie theilweisen Wassersucht.

Herr Coster gibt an, daſs er in mehreren Fällen der allgemeinen und theilweisen Wassersucht reuissirt habe,

indem er innerlich von Iod in nachstehender Form Gebrauch machte:

Iodkalium	6	Gran
Iod	3	»
Wasser	1	Unze

in der anfänglichen Gabe von 6 Tropfen bis zu 15 in Zuckerwasser, und vornehmlich äufserlich durch die endermische Methode, indem er Blasenpflaster auf die Schenkel anbrachte, aus einer Pomade von Iodkalium ½ Drachme, Iod 15 Gran und Fett 1 Unze, und hierauf auch jeden Tag Einreibungen auf die Fufssohlen und in jede Armhöhle machen liefs. Herr Coster beschliefst seine Notiz mit einigen Versuchen, welche zeigen, mit welcher Leichtigkeit die Absorbtion des Iods durch die organischen Gewebe stattfinde; indem er in die Blase eines Hundes eine Auflösung von Stärkmehl, und in den Mastdarm desselben eine Iodauflösung einspritzte; der in der Blase dieses Hundes enthaltene Urin erschien bald blau gefärbt; und indem er auf gleiche Weise die Blase in dem normalen Zustande liefs und nur in den Mastdarm eine Iodeinspritzung bewerkstelligte, zeigte sich die blaue Farbe ebenfalls, wenn man den Urin des Hundes mit einer Stärkmehl-Auflösung zusammenbrachte.

Ueber die heilkräftige Wirkung des Kreosots

besonders gegen veraltete Geschwüre hat Dr. Meisinger in Linz in den medicinischen Jahrbüchern des Oestreichischen Kaiserstaates Bd. 15. S. 553. einen merkwürdigen Fall bekannt gemacht. Er heilte ein schon 20 Jahre andauerndes, sehr ausgedehntes fressendes Fufsgeschwür, das einen höchst widrigen Geruch verbreitete, mit Kreosotwasser in kurzer

Zeit. Auch gegen cariöse, scrophulöse und syphilitische Geschwüre fand er es immer sehr heilsam.

Prof. Berndt zu Greifswalde empfiehlt das Kreosot *gegen zuckerige Harnruhr*, er gibt es in Pillenform, 8 Tropfen pr. Dosi, mit der Rolloschen Fleischdiät. Die Wirkung in einem Fall war überraschend; der anfangs täglich 7 Quart betragende Urin verminderte sich bald bis auf 1¼ Quart. Der Zuckergehalt nahm ab, der Harnstoff zu, und der Harn wurde bald natürlich.

(Hufeland's Journal, Februar 1834.)

Beobachtungen über die Opiumpräparate im Allgemeinen;

von Hrn. *Le Canu.*

Als Beispiel, wie gewagt es sey, sich bei dem jetzigen Standpunkte der organischen Chemie mit den Thatsachen, die sie uns bietet, ohne umfassende Kenntnisse vertraut zu machen, führt der Herr Verf. die Analyse des Eisenhuts von Bucholz und Braconnot, und die derselben Pflanze von Geiger und Hesse an. Erstere sehen den flüchtigen Bestandtheil für das wirksame Princip an, und halten das Extract. Aconiti für ein unwirksames Arzneimittel, während letztere im Gegentheil einen fixen Grundstoff, das Aconitin nämlich, darin nachwiesen, und dasselbe für ein sehr kräftiges Medicament halten. Der Hr. Verf. glaubt aber nichts destoweniger, daſs eine sachgemäſse Benutzung der Thatsachen nur zum Vorschreiten der Pharmacie dienen könne.

Um nun ein Beispiel zu geben von einer richtigen Anwendung der Erfahrungen in der organischen Chemie, wählt

der Hr. Verf. die Prüfung der Präparate des Opiums, und zwar nach den Ergebnissen der chemischen Analyse. Er hält das Opium, als eins der gebräuchlichsten Medicamente, in Bezug auf seine chemischen Bestandtheile, vor allen übrigen geeignet, ein vorzüglich günstiges Licht auf die Pharmacie als Wissenschaft zu werfen.

Nach einer weitern, ziemlich ausführlichen geschichtlichen Einleitung geht der Hr. Verf. zu Folgendem über:

Die näheren, gegenwärtig allgemein anerkannten Bestandtheile des Opiums sind:

1) Das Narcotin der Herren Derosne und Robiquet,
2) die saure Meconsäure-Verbindung der Herren Seguin und Sertürner,
3) das saure meconsaure Codein des Hrn. Robiquet,
4) das Narcein des Hrn. Pelletier,
5) das Meconin der Herren Dublanc d. j. und Couerbe,
6) das Kautschuk des Hrn. Robiquet,
7) das Bassorin des Hrn. Pelletier,
8) das schwefelsaure Morphin des Hrn. Dupuy,
9) der schwefelsaure Kalk }
10) das schwefelsaure Kali } des Hrn. Derosne,
11) der flüchtige Stoff }
12) der harzige Stoff } der ältern Chemiker,
13) der gummiartige Stoff }
14) die fettartige Substanz, an welcher Hr. Pelletier Eigenschaften der Säuren erkannte,
15) die Holzfaser.

Die gebräuchlichsten Opiumpräparate sind:

Das Pulver,
die geistige Tinctur,
das Laudanum liquid. von Sydenham,
» » » von Rousseau,

das destillirte Wasser,

das Extract.

Den Syrup endlich kann man hier vernachlässigen, weil er in einer Auflösung des wässerigen Extracts besteht.

Vom Pulver.

Es ist klar, daſs dasselbe alle Bestandtheile des Opiums ohne Ausnahme enthält. Nur den flüchtigen Bestandtheil dürfte es in einer um so gröſseren Menge enthalten, je frischer es ist, je sorgfältiger es in gut verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt und je behutsamer es getrocknet wurde. Weil das Opiumpulver das Opium selbst repräsentiren soll, so müssen diese Bedingungen in Betracht gezogen werden.

Von der geistigen Tinctur.

Die nach der gesetzlichen Vorschrift mit dem wässerigen Extract, wovon ich später die Zusammensetzung angeben werde, bereitete alkoholische Tinctur dürfte alle diejenigen nähern Bestandtheile dieses Extracts enthalten, die in Alkohol von 22° auflöslich sind; ich sage selbst, daſs sie sie alle enthält, weil es Erfahrung ist, daſs das gut bereitete Extract sich ohne Rückstand in Alkohol von der angeführten Qualität löst. Ist der Alkohol, wie dies gewisse auswärtige Pharmacopöen vorschreiben, von verschiedener Stärke, so würde nicht immer genau dasselbe Resultat sich ergeben. Alsdann nämlich würden einige in Alkohol von 22° lösliche Stoffe wenn nicht gänzlich, doch zum Theil ausgeschlossen werden können. Dies betrifft vorzüglich:

die gummiartige Substanz,

das schwefelsaure Kali,

den schwefelsauren Kalk,

welche sich ausgeschlossen finden würden, wenn der Alkohol sehr concentrirt wäre; ohne Zweifel im andern Falle:

die harzige Substanz,
die saure fettartige Substanz,
der flüchtige Bestandtheil,

sogar selbst das Narcotin, wenn der Alkohol zu schwach wäre.

Da der Alkohol keine Wirkung auf die Grundstoffe des Opiums ausübt und das Opiumextract sich gänzlich in Alkohol von 22° auflöst, so sieht man, dafs das Arzneimittel, mit dem wir uns beschäftigen, eine einfache geistig-wässerige Auflösung sämmtlicher, in dem Extracte selbst enthaltenen Stoffe darstellt.

Vom Laudanum liquid. S.

In der Bereitung dieses Mittels, durch die Digestion des Opiums, der Gewürznelken, des Zimmts und des Safrans mit Malaga erzeugt, mufs der Wein für seinen Theil die Grundstoffe des Opiums, welche in schwachem Weingeist löslich sind, auflösen; ohne Zweifel folglich:

das saure meconsaure Morphin,
das saure meconsaure Codein,
das Meconin,
das Narcein,
das schwefelsaure Morphin,
das schwefelsaure Kali,

mit theilweisem Ausschlufs der harzartigen, der flüchtigen und der fettartigen Substanz, und ohne Zweifel auch des Narcotins, welches wenig oder gar nicht in schwachem Weingeist löslich ist. Ferner mit gänzlichem Ausschlufs des Bassorins und des Kautschuks, welche in Alkohol wie in Wasser unlöslich sind, ohne jedoch jedesmal Gewifsheit hierin zu haben, denn es ist von der Flüssigkeit wie vom Rückstande niemals eine Analyse gemacht worden, der Malaga aber nicht als eine einfache Mischung von Wasser und Weingeist zu betrachten ist. Gewöhnlich ist dieser Wein dem Volumen nach zusam-

mengesetzt aus 18 Th. Weingeist auf 62 Th. Wasser, die übrigen Bestandtheile desselben können auf irgend eine Weise auf die des Opiums wirken. So z. B. werden die freien Säuren die Auflösung des Narcotins erleichtern, welches, wie man weifs, in sauren Flüssigkeiten leichter löslich ist, als in nicht sauren, wodurch die physiologischen Wirkungen bemerkbar verändert werden können, wie dies die Beobachtungen von Magendie und Orfila bestätigen. Andererseits wird die gerbestoffartige Substanz sich mit dem Narcotin und dem Codein verbinden und in einem gewissen Grade neutralisiren können, wie dies die Herren Derosne und Robiquet dargethan haben.

Hieraus geht hervor, dafs man nur auf sehr problematische Weise a priori die Zusammensetzung des Laudanum liquid. S. gründen kann; jedenfalls darf dieses Medicament nicht als eine einfache Auflösung der näheren Bestandtheile des Opiums in Wein betrachtet werden. Die chemische Zusammensetzung des Weins einer und derselben Art, nur unter verschiedenen Umständen gesammelt, zeigt bemerkbare Variationen, bedeutender nun sind diese bei der der verschiedenen Arten, woraus klar ist, dafs in der Bereitung des Laudanums der Malaga durchaus durch keinen andern Wein ersetzt werden darf, wenn man, und wie dies unerläfslich ist, ein Medicament erhalten will, was sich so vollkommen als möglich dem nähert, welches Sydenham anwandte. Ueberdies ist die Natur des Malagaweins eine solche, dafs er wenig die Auflösung des Narcotins begünstigen, weniger das Codein verändern und weiter die Conservation des Medicaments erleichtern kann, indem er weniger freie Säure, weniger Gerbstoff und mehr Alkohol und Zucker als der gröfsere Theil der französischen Weine enthält, und man erkennt nun den Beweggrund, weshalb der berühmte englische Arzt ihm den Vorzug ertheilte.

Vom Opiumwasser.

Das vom Opium abdestillirte Wasser enthält, wie nach den Versuchen des Hrn. Pelletier nicht zu bezweifeln ist, organische Substanzen; welcher Art diese Substanzen sind, man kann es sagen, ist wenig erkannt, und ohne zu vermuthen, in was sie bestehen, ist ihre therapeutische Wichtigkeit noch in Frage gestellt; man kann wenigstens daraus ersehen, dafs der Alkohol und das destillirte Wasser, welche sie enthalten, ihre Wirkung auf die thierische Oekonomie mit bestimmen, und dafs folglich keine so vollkommene Uebereinstimmung, wie man seit lange geglaubt hat, unter Medicamenten der Art existiren kann, deren flüchtige Bestandtheile noch völlig unbekannt sind.

Uebrigens bemerke ich noch, dafs, wenn auch manche Aerzte Unrecht hatten gewissen Arzneimitteln therapeutische Eigenschaften beizulegen, die sie in Wirklichkeit nicht besafsen, die Pharmaceuten ihrerseits doch im Allgemeinen darin fehlten, dafs sie die in denselben enthaltenen wirkenden Principien und deren Eigenschaften aus dem Grunde in Zweifel zogen, weil sie auf analytischem Wege weder physikalische noch materielle Ursachen ihrer Wirkungen auffinden konnten. So hat man z. B. in den letzten Jahren allgemein bei einer farblosen Flüssigkeit von schwachem empyreumatischem Geruche die von dem Auslande angerühmten blutstillenden Eigenschaften deswegen bezweifelt, weil man weder durch Reagentien, noch durch Abdampfung oder auf sonst einem analytischen Wege eine Spur einer empyreumatischen Substanz entdecken konnte, während wir jetzt vollkommen darin übereinstimmen, dafs die erwähnte Flüssigkeit ihre physiologischen Eigenschaften nur der Gegenwart einer geringen Menge Kreosots verdankt.

Von den Extracten.

Die Extracte betreffend, so besteht das vorhin erwähnte Verfahren der ältern Pharmacologen, wie das von Hombert, Diest, Baumé, Josse, Limousin, Lamothe, Cartheuser und Crohare, wie endlich dasjenige von Comet, welches man gegenwärtig befolgt, das Opium des Handels mit der sechsfachen Menge Wassers 36 bis 48 Stunden wiederholend erweichen zu lassen, zu filtriren, abzudampfen und wieder aufzulösen, das erhaltene erweichte Extract in der 8fachen Menge Wassers aufs Neue zu filtriren und abzudampfen, und dies selbst zum dritten Male zu wiederholen, scheint mir wässerige Extracte zu liefern, welche in demselben Zustande die verschiedenen Stoffe enthalten, die Hr. Pelletier durch die Analyse darin auffand und die in Folgendem bestehen:

das saure meconsaure Morphin,
das Meconin,
das Narcein,
das Gummi,
das Narcotin,
Harz,
ölartige Substanz,
saure braungefärbte Substanz.

Ich füge noch hinzu:

den giftigen flüchtigen Stoff,
das saure meconsaure Codein, erst nach der Analyse des Hrn. Pelletier entdeckt,
das schwefelsaure Morphin,
das schwefelsaure Kali,
schwefelsauren Kalk.

Das Mark, der Rückstand der Behandlungen mit Wasser, zeigt sich zusammengesetzt in dem Fall:

Aus ein wenig der sauren braunen extractiven Substanz, die das Wasser niemals ganz vollkommen zu lösen vermag,
aus ein wenig gummiartige Substanz,
» dem gröfseren Theile des giftigen Stoffes,
» Narcotin,
» der fettartigen Substanz,
» der harzartigen Substanz,
» schwefelsaurem Kalk,
» sämmtlichem Kautschuk,
» » Bassorin,
» » Holzfaser.

Es ist jedoch noch zu bemerken, dafs in diesen verschiedenen Extracten die gelösten Stoffe sich nicht in gleichem Verhältnisse vorfinden. Z. B. das Narcotin, das Harz und die fettartige Substanz scheinen frequenter in den mittelst warmen Wassers bereiteten Extracten, als in den mit kaltem Wasser erhaltenen vorhanden zu seyn; in den Extracten, bereitet durch Behandlung des Opiums mit wenig Wasser, als in den mit viel Wasser dargestellten, in den Extracten durch einfache Evaporation, als in denen durch Auflösung und langsames Abdampfen erhaltenen. Die Ursache davon ist: 1) dafs die Gegenwart gröfserer Antheile der löslichen Stoffe des Opiums die Auflösung der für sich selbst wenig oder nicht löslichen begünstigt; 2) dafs diese Auflöslichkeit sich durch die Wärme noch erhöht, welche unter den Stoffen eine Art Verbindung veranlafst; 3) dafs man durch Wiederauflösen in vielem kalten Wasser, um sogleich die Flüssigkeiten wieder einzudicken, jedesmal eine gewisse Quantität der fettartigen Substanz, des Harzes und des Narcotins ausscheidet. Anderweitig dürfte von dem flüchtigen Stoffe eine geringere Menge in den durch lange Digestion erhaltenen Extracten enthalten

seyn, als in den durch die gewöhnliche Methode des Abdampfens im Wasserbade erhaltenen, sey es, indem es sich verflüchtigt, oder indem es sich zersetzt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Extracte ist ohne Zweifel sich sehr ähnlich, allein wohl nie entschieden ganz einerlei.

Der Herr Verf. geht nun über auf die nicht rein wässerigen Extracte des Opiums, um auf ganz gleiche Weise die Bestandtheile, die sie aus dem Opium aufgenommen haben können, zu beleuchten, wie das der Pharmacop. batava, das durch Wein und das durch Aether nach der Methode der Herren Robiquet und Dublanc erhaltene, und stellt hierauf die Differenzen, welche die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Extracte hinsichtlich ihrer Wirkungen äußern können, in das gehörige Licht.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie, Nov. 1834.)

Ueber die arzneilichen Wirkungen des Salicins;

von *Pleischl* in Prag.

Pleischl theilt in den medicinischen Jahrbüchern des Oestreichischen Kaiserstaates Bd. 15. S. 441. einige Beobachtungen der klinischen Aerzte in Prag über die Heilkraft des Salicins mit, aus welchen im Allgemeinen hervorgeht, daß dasselbe in intermittirenden Fiebern und periodischem Kopf- und Gesichts-Schmerz sehr gute Dienste leistet. Es heilte Wechselfieber der verschiedensten Arten, selbst da, wo Chinin seine Dienste versagte. Die Dosis darf jedoch nicht zu klein, in der Regel nicht unter 4 Gran seyn, wenn gehörige Wirkung erfolgen soll (man kann, wenn es nöthig ist, auf 8 bis

12 Gran und darüber pro Dosi steigen), und sie muſs öfters wiederholt werden. Pleischl schlieſst seinen Aufsatz mit der Bemerkung: aus diesen Beobachtungen sey gewiſs ersichtlich, daſs das Salicin als ein wirksames Arzneimittel und als eine Bereicherung des Arzneischatzes betrachtet werden müsse. Er sagt, es sey keineswegs ein bloſses Surrogat des Chinins, sondern hat, wie jedes andere Arzneimittel, seine eigenthümliche Indicationen, die allerdings noch nicht vollständig aufgefunden sind.

Es ist zu beklagen, daſs die Aerzte in manchen Gegenden dergleichen Beobachtungen oft kaum beachten, oder ein solches Mittel nach einigen oberflächlichen Beobachtungen sogleich wieder fallen lassen, und bei ihrem Schlendrian stehen bleiben. So wird oft das herrlichste Mittel um ein halbes Jahrhundert und mehr unbeachtet gelassen, bis ein glücklicher Zufall es wieder an's Licht zieht, und jetzt finden Alle seine heilkräftige Wirkungen unbezweifelt, und jedermann wundert sich, wie man es so lange liegen lassen konnte. Von einem so interessanten *inländischen* Mittel, welches jetzt schon so billig zu haben ist, wäre es aber doppelt zu beklagen, wenn es ein solches Schicksal hätte. D. R.

Bignonia Catalpa gegen scrophulöse Augenentzündungen;

von Dr. *Fischer*.

Der Saft der frischen Wurzel kalt ausgepreſst, welcher auſserordentlich widerlich riecht, wird in's Auge getröpfelt. Oder da er leicht verdirbt, so bereitet man daraus eine *Tinctur*, indem man ihn mit gleichen Theilen Alkohol ver-

mischt und nach 8 Tagen filtrirt. Man tröpfelt täglich 4, 6 — 8 Tropfen mit destillirtem Wasser verdünnt. (Klinischer Unterricht in Prag.)

Medicinischer Gebrauch der Viola ovata (Viola primulifolia Pursh);

von

Dr. *Stephen W. Williams* zu Deerfield in Massachusets.

Diese Pflanze, welche die Engländer *Klapperschlangen-Veilchen* genannt haben in Folge ihrer Wirksamkeit bei der Heilung des Bisses dieses gefährlichen Reptils, ist in Amerika besser unter dem Namen *Klapperschlangen-Wegerig* bekannt. Die kräftigen medicinischen Wirkungen dieser Pflanze sind durch eine grofse Anzahl von glaubwürdigen Thatsachen bestätigt. Der verstorbene Dr. Wells, einer der ausgezeichnetsten und zuverlässigsten Aerzte, die der Staat von Massachusets jemals besafs, hat Gelegenheit gehabt, dem Vater des Verf. dieses Artikels einen sehr interessanten Fall zu erzählen, wovon wir hier die Einzelnheiten folgen lassen.

Vor der Urbarmachung der Umgegend von Deerfield zeigte dieselbe einen Ueberflufs an Klapperschlangen; gegenwärtig sieht man deren wenig daselbst. Eines Tags wurde Dr. Wells zu einer Person gerufen, welche von einem dieser Reptilien war gebissen worden, und welche allen, durch die Verbreitung des Giftes veranlafsten Symptomen Preis gegeben war; der Körper derselben war aufserordentlich aufgeschwollen, das Athmen mühsam, und die Haut schwarzblau von Farbe. Sofort liefs der Arzt eine starke Infusion von der Viola ovata bereiten und damit ununterbrochen die Wunde und den Körper begiefsen. In wenig Stunden verminderte sich die Geschwulst, wie die fieberhaften

Symptome, und der Patient konnte als aufser aller Gefahr betrachtet werden. Der Arzt hatte auch diese Infusion zum innerlichen Gebrauch während der Nacht verordnet; allein der Patient befand sich so wohl, dafs der Krankenwärter nachlässig geworden und eingeschlafen war. Diese Vernachlässigung des Mittels führte dieselben Symptome, die schon besiegt worden waren, wieder herbei: nämlich das Fieber und die Geschwulst. Man schickte zum Arzt, welcher sofort die Infusion wieder verordnete, und die Symptome verschwanden. Der Patient setzte den Gebrauch dieser Arznei während 2 bis 3 Tagen fort, nach welcher Zeit derselbe, ohne irgend eine anderweitige Behandlung, zur vollkommenen Gesundheit gelangte.

Dr. Thomas Williams, der Grofsvater des Verfassers dieses Artikels, bediente sich immer mit dem besten Erfolge der Infusion dieser Pflanze gegen den Bifs der giftigen Reptilien.

Endlich berichtet Dr. Stephen Williams einen Fall seiner Beobachtung, wo der Patient von einer kleinen, noch nicht ganz einen Fufs langen Schlange gebissen worden war: Das Bein war beträchtlich angeschwollen und das Fieber bedeutend. Er versuchte zuvor die antiphlogistische Behandlung mit Goulard'schem Wasser; indem er aber wahrnahm, dafs die Symptome, anstatt sich zu mindern, sich bedeutend vergröfserten, so nahm er seine Zuflucht zu erweichenden Umschlägen mit der Viola ovata, bestehend in einer mit Kleie versetzten Infusion von dieser Pflanze. Durch diese Behandlung wurde der Patient sehr bald wieder in den gesunden Zustand versetzt.

Dr. S. Williams hat diese Infusion und die Umschläge mit den Blättern dieser Pflanze gleicherweise bei einem Falle einer hartnäckig chronischen Augenentzündung angewendet: nach kurzer Zeit war jede Spur von Entzündung verschwunden.

Es ist wahrscheinlich, daſs die guten Wirkungen, die man von der Anwendung dieser Pflanze verspürt, von einem Stoffe abstammen, der nicht blos einen Schleim enthält; denn viele andere Pflanzen, die eine viel gröſsere Menge von letzterem enthalten, können nicht als schweiſstreibend betrachtet werden, obschon in Wirklichkeit die Klapperschlangen-Viola mehr davon als jede andere dieses Geschlechts enthält. Es wäre deshalb zu wünschen, daſs recht bald eine Analyse von geschickter Hand darüber angestellt werden möchte. (American Journal of the medical sciences, Fevrier 1834. No. 26.)

(Aus dem Journal de chimie médicale, Nov. 1834.)

Anwendung der gelben Narcisse (Narcissus Pseudo-Narcissus L.) gegen Ruhr;

von *Passaquay.*

Passaquay fand das Pulver der Wurzel und Blüthe der gelben Narcisse sehr wirksam in der Ruhr, wenn sie gleich anfangs angewendet wird (ausgenommen bei zu starker Entzündung). Die Dosis ist eine Drachme in 3 Gaben getheilt in Zuckerwasser. Sie bewirkt weder Erbrechen noch Uebelkeit.

Tabacks-Klystir gegen Wundstarrkrampf;

von Dr. *O'Beiren.*

Gegen den als unheilbar beachteten Wundstarrkrampf empfiehlt Dr. O'Beiren Tabacksklystire als ein sicheres Mittel; sie müssen aber mittelst einer elastischen Röhre bis über die flexura sigmoidea eingeführt werden, weil der Mast-

darm, der an dem allgemeinen Krampf Theil nimmt, sonst die Einwirkung des Klystirs verhindert. Derselbe behauptet, von vielen an dieser Krankheit leidenden durch diese Behandlung nicht einen verloren zu haben.

Mutterkorn gegen Nasenbluten;
von Dr. *Laming*.

Bei einem 55jährigen Mann wurde ein gefährliches, oft Stunden lang anhaltendes Nasenbluten, welches allen andern Mitteln widerstand, durch den Gebrauch des Mutterkornextracts binnen 5 Tagen geheilt. Der Patient hatte im Ganzen 28 Gran genommen, ohne daſs irgend ein übles Symptom sich einstellte.

(Medicale Gazette, Febr. 1834.)

Von dem weissen Lerchenschwamm (Boletus Laricis) als Mittel gegen den Schweiss der Schwindsüchtigen.

Obschon man noch nicht gewiſs weiſs, welcher unter den in diesem Körper gefundenen Stoffen derjenige ist, welchem man die medicinischen Wirkungen desselben beilegen soll, so hat Herr Andral doch erkannt, daſs der Lerchenschwamm den Schweiſs der Schwindsüchtigen einhalten oder vermindern könne, ohne die Zufälle herbeizuführen, welche andere gebräuchliche Mittel desselben Zweckes verursachen.

Er verschrieb diese Substanz mit Erfolg in Pillen zuerst zu 8 Gran, dann zu 48 und selbst zu 60 Gran des Tags, ohne eine bemerkbare Veränderung in den Functionen der Ver-

dauungswerkzeuge zu bemerken, obgleich dieser Lerchenschwamm lange Zeit als ein heftig wirkendes Mittel betrachtet worden ist.

Vinum Gallorum gegen aufgesprungene Brustwarzen

wird durch 24stündige Digestion von 6 Drachmen Galläpfel mit 6 Unzen weifsem Wein bereitet. — Man schlägt vom 6ten Monat der Schwangerschaft an Compressen, welche in die Flüssigkeit getaucht werden, 3—4mal täglich auf die Brüste.

Stärkendes Augenmittel gegen chronische Augenkrankheiten.

Man nimmt:

Acacien-Saamen ½ Drachme
Rosenwasser 6 Unzen.

Die Saamen werden in einen Glas- oder Porcellanmörser gebracht, indem man nach und nach sie mit dem Wasser übergiefst, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird. Diese Lösung dient dazu, die Augen der Patienten zu waschen, so wie man sie auch während der Nacht auf Compressen anwendet.

Köchlin'scher blutreinigender Liquor gegen scrophulöse Krankheiten.

Unter den zahlreichen gegen die scrophulösen Krankheiten gebräuchlichen arzneilichen Zusammensetzungen scheint keine das Iod oder die davon abstammenden Präparate zu übertreffen; folgendes Mittel wendete jedoch auch Hr. Baudeloque mit einigem Erfolg an; dasselbe ist in Deutschland unter dem Namen Köchlin'scher Liquor bekannt und ist durch Helvetius empfohlen worden; Trommsdorff hat folgende Vorschrift für die Darstellung desselben gegeben:

R. Limat. cupri Dr. unam
Liq. ammon. caust. Unc. unam.

Man läfst das Gemisch in der Kälte digeriren, bis die Flüssigkeit eine blaue Farbe angenommen hat, worauf man abgiefst und aufhebt. Diese Flüssigkeit ist mit dem Namen Tinct. cupri ammoniacalis bezeichnet worden. Mit derselben bereitet man den Köchlin'schen Liquor wie folgt:

R. Tinct. cupri ammoniacal. Unc. duas
Acid. muriatic. Dr. quinque et Gr. xjj
Aq. destillat. ℔ xjjj et Unc. jv. *)

*) Diese Composition ist in Deutschland längst bekannt, doch ist die Vorschrift etwas abweichend und bestimmter; auch wird die Salzsäure dem Liquor Cupri ammoniacalis sogleich zugesetzt und derselbe blos mit Wasser verdünnt, auf 2 Drachmen 20 Unzen destillirtes Wasser, welches die *Aqua antimiasmatica* ist. D. R.

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Tentamen Florae Basileensis, exhibens plantas phanerogamas sponte nascentes secundum systema sexuale digestas, adjectu Caspari Bauhini synonymis ope horti ejus sicci comprobatis. Auctore C. F. Hagenbach, Med. Doct. Pl. Soc. Int.- Sodal. Vol. II. Basileae typis J. Georgii Neukirch 1834. 537 S. 8.

Nach einem Zwischenraum von 13 Jahren (der erste Band kam 1821 heraus) haben wir endlich das Vergnügen, den zweiten Band dieser schätzbaren Flora vorliegen zu sehen, von deren Einrichtung, Vorzügen und Eigenthümlichkeiten zu seiner Zeit (Magazin für Pharmacie Bd. 7. S. 276) Bericht erstattet worden ist; indem Ref. sich auf jene Anzeige bezieht, begnügt er sich, den Inhalt dieses zweiten Bandes kurz anzudeuten. Er beginnt mit der zwölften Klasse des Linné'schen Systems und schliefst mit der zwei und zwanzigsten, wobei die drei und zwanzigste oder die Polygamia unter die übrigen Klassen vertheilt wurde.

Icosandria. Zu den seltneren Gewächsen dieser Klasse, welche der Gegend um Basel eigen sind, gehören: Prunus Mahaleb, Cydonia vulgaris, die wirklich wild wachsen soll, Cotoneaster vulgaris und tomentosa, Pyrus Amelanchier, Rosa pimpinellifolia, Rosa rubrifolia Vill.! R. cinnamomea, R. alpina, R. alba! Rubus tomentosus, Potentilla rupestris, P. recta, P. aurea u. s. w.

Die schwierige Rosen-Gattung hat der Herr Verf. mit vieler Umsicht bearbeitet und die zahlreichen Varietäten derselben fleifsig erörtert, doch scheint es uns, als ob der Rosa canina zu viel beigezählt worden wäre, insbesondere dürfte Rosa collina Jacquin wohl als Art bestehen, und wenn uns

der Herr Verf. Rosa alba Linnaei als eine bei Basel wildwachsende Pflanze angibt, so bleiben immer Zweifel übrig und die Vermuthung, es möchte nichts anderes seyn, als die weifsblumige Form der Hügelrose.

Polyandria. Wir machen hier aufmerksam auf: Helianthemum alpestre und grandiflorum, Paeonia officinalis, Aconitum Lycoctonum und Napellus, Anemone narcissiflora, Hepatica triloba, Thalictrum aquilegifolium, saxatile, galioides, Trollius europaeus, Helleborus viridis u. s. w. Fast überall finden wir, dafs der Herr Verf. geneigt ist, manche aufgenommene Arten einzuziehen, und sie als Varietäten unterzubringen, was wohl auch häufig genug mit Recht geschieht; um so mehr mufs man sich wundern, dafs eine Tilia intermedia Platz fand, zumal da der Herr Verf. selbst an ihrer Selbstständigkeit zu zweifeln scheint. Gmelin führte in der Flora Badensis Aconitum neomontanum seu neubergense als auf dem Vogelberg wachsend an, was, wie wir hier erfahren, ein Irrthum ist. Aquilegia viscosa Decandolle wird als Varietät zu A. vulgaris gebracht und scheint mir eine Bergform derselben zu seyn, die bereits C. Bauhin kannte. Eine schmalblättrige Form von Thalictrum flavum ist Gmelin's Th. Morisoni.

Didynamia. Interessante und seltnere Pflanzen dieser Klasse sind: Teucrium montanum, Mentha Langii Steudel, Galeopsis pubescens Besser, Stachys alpina, Calamintha Nepeta, Melissa officinalis, Melittis Melissophyllum, Prunella ochroleuca, Bartsia alpina, Euphrasia salisburgensis, Melampyrum nemorosum, silvaticum, Tozzia alpina, Linaria alpina, Digitalis purpurascens, lutea, media, Erinus alpinus.

Die den Botanikern so viele Schwierigkeit machenden Menthen sind ganz besonders gut bearbeitet, und was der Hr. Verf. in den Nachträgen daran aus Koch's Flora Deutsch-

lands geändert hat, ist überall keine — Verbesserung. Die Mentha crispa Tragi Hagenbach ist Mentha cruciata Lobelii (Beiträge zu Deutschl. Flora III. p. 70) und eine krause Gartenform von Mentha rotundifolia. Die Mentha sativa Fuchsii ist wohl auch die wahre Linneische, die jedoch ihrerseits nur als eine krause Gartenform der Mentha aquatica verticillata angesehen werden kann.

Tetradynamia. An seltnen Cruciferen ist die Gegend um Basel besonders reich; wir nennen: Neslia paniculata, Draba aizoides, muralis, Thlaspi montanum, Cochlearia saxatilis, officinalis, Lunaria rediviva, Dentaria pinnata und digitata, Nasturtium pyrenaicum, Hesperis inodora, Arabis alpina und Turrita, arenosa, Sinapis incana u. s. w.

Monadelphia. Sie ist, wie in den meisten deutschen Floren, nicht sehr reichhaltig und enthält eben keine Seltenheiten, wenn man nicht Geranium silvaticum und pyrenaicum, so wie die Malva moschata darunter rechnen will.

Diadelphia. Wir machen hier aufmerksam auf: Corydalis intermedia und lutea, Polygala Chamaebuxus, Pisum arvense, Lathyrus Nissolia, Vicia pisiformis, dumetorum, Colutea arborescens, Coronilla Emerus, montana, vaginalis, Trifolium elegans Savi, die wahrscheinlich auch in Deutschland an mehreren Orten vorkommt und nur mit T. repens verwechselt wurde, Trifolium scabrum, striatum, badium u. s. w.

Polyadelphia. Blos die Gattung Hypericum mit den bekannten deutschen Arten.

Syngenesia. Die seltneren Compositen der Basler Flor sind meistens Gebirgspflanzen, worunter sogar mehrere Alpengewächse vorkommen; es sind hier zu nennen: Sonchus alpinus, Lactuca perennis, Apargia alpina, Hieracium glaucum, flexuosum, Jacquini, amplexicaule, succissaefolium, blattarioides, Crepis taraxacifolia, Crepis setosa, Carduus defloratus,

Personata, Cirsium tricephalodes, rigens, Carlina acaulis, Cacalia alpina und albifrons, Gnaphalium fuscum Scop. gallicum, Tussilago alpina, nivea, alba, Inula Helenium, Margarita Bellidiastrum Gaudin, Doronicum Pardalianches, Achillea nobilis, Buphthalmum salicifolium u. s. w.

Gynandria. Besonders auszuzeichnen sind: Orchis globosa, Gymnadenia odoratissima, albida, Platanthera chlorantha, Himantaglossum anthropophorum, Goodyera repens, Neottia cordata, Corallorhiza Halleri, Epipagium aphyllum, Limodorum abortivum, Cypripedium Calceolus u. s. w.

Monoecia. Zu den seltneren Gewächsen dieser Klasse dürften gehören: Zanichellia repens und major, Carex paradoxa, cyperoides, gynobasis, alba, Pseudo-Cyperus, pilosa, brachystachys, ferruginea, leptostachys, Littorella lacustris, Alnus viridis, Buxus sempervirens, Betula pubescens, nana, Quercus pubescens u. s. w.

Dioecia. Mehrere seltnere Weiden-Arten finden sich um Basel, wie Salix grandifolia Seringe, S. Seringiana Gaudin, pentandra, daphnoides Vill., S. incana Schrank, die fragilis des C. Bauhin, eine ausgezeichnete Art mit schwarzbraunen Zweigen, weshalb sie Brandweide genannt wird; sie ist brüchig, aber nicht wie die Linneische Salix fragilis an den Gelenken, sondern der Länge nach, weshalb sie auch nicht zum Binden benutzt werden kann; um so auffallender ist es, dafs Villars und Suter sie unter dem Namen Salix viminalis beschrieben; sonst sind noch anzuführen: Salix phylicifolia L., Hippophae rhamnoides, Tamus communis, Populus canescens, Taxus baccata u. s. w.

Es folgen nun Nachträge für den ersten und selbst auch einige für den vorliegenden zweiten Band; es finden sich da unter andern nachgetragen: Schoenus ferrugineus L., Scirpus Tabernaemontani, S. Rothii Hoppe, uniglumis Link, Phleum

asperum Vill. Arundo silvatica Schrader, Poa sudetica Haenk, Poa Langiana Reichenbach, Festuca heterophylla Haenke, Bromus patulus Mertens et Koch, Scabiosa lucida Villars, Epilobium trigonum Schrank, Saxifraga Hirculus, Potentilla canescens Besser, Stachys ambigua Smith, Orobanche cruenta und Galii u. s. w.

Aus der hier mitgetheilten, wenn auch gleich nur sehr kurzen Uebersicht kann man doch schon vollkommen gut entnehmen, dafs die Gegend um Basel eine mit zahlreichen und seltnen Gewächsen versehene genannt werden mufs; um so auffallender erscheint es nun aber, dafs der Herr Verf. in seiner Flora Basileensis eine ziemlich grofse Zahl von Gewächsen beschreibt, die seinem Districte gar nicht angehören; wenn aus den Gärten entkommen da und dort ein Pflänzchen sich zeigt, so kann man dies allenfalls an seinem Orte in einer Note anführen, niemals aber sollte man dergleichen höchst unbeständige Flüchtlinge mit Nummern versehen in die Reihe der wahrhaft wilden Pflanzen aufnehmen; dies that der Herr Verf. mit Nigella damascena, Adonis autumnalis, Satureja hortensis, Mentha piperita, Aster novi Belgii, Solidago canadensis Calendula officinalis und andern, die man zwar sicher in den Gärten finden, aber gar oft vergeblich an den in der Flora angezeigten Orten suchen wird. In eine Special-Flora sollte schlechterdings keine Pflanze aufgenommen werden, die der Verf. nicht selbst an Ort und Stelle sah, oder sie doch wenigstens von gültigen Zeugen lebend zugeschickt erhielt, und ganz besonders keine Beschreibung von einem Individuum entwerfen, das nicht bestimmt in dem Gebiete, dessen Flor zu beschreiben ist, wirklich wild wuchs. Durch Unterlassung dieser Vorsicht ist schon so mancher Widerspruch entstanden, der gar leicht zu vermeiden gewesen wäre. So sagt unser Herr Verf. bei Biscutella lae-

vigata: Circa Blozheim nasci dicitur, Vereor, ne error subsit, und doch hat er diese Pflanze aufgenommen und eine Beschreibung beigefügt, offenbar von einem Exemplar entnommen, das nicht aus der Gegend um Basel stammt. Bei Thrineia hirta ist als Standort angeführt Basileae, ni fallor! Bei Carpesium cernuum heifst es: Civis dubia. Audio in silva die untere Hard provenire. Bei Inula britannica: Incerta civis! Bei Calendula arvensis: Circa urbem Stachelians, forsan tunc casu fortuito. Auf ähnliche Art verhält sich die Sache mit Sideritis scordioides, Calamintha grandiflora, Myagrum perfoliatum, Subularia aquatica, Fumaria parviflora, Orchis palustris und andern.

Im Gegensatze mit diesem zweifelhaften Schmucke vermifst man manches wirklich Vorhandene, was in einer Special-Flora nie mangeln sollte, nämlich die Erörterung der allgemeinen Culturpflanzen, die manche Gegend gar sehr charakterisiren; so sucht man hier vergebens nach den um Basel allgemein gezogenen Kohlarten (Brassicae oleraceae varietates), es ist nichts gesagt von den Formen des Phaseolus und ganz besonders von den zahlreichen Obstsorten, von den Varietäten der Weinrebe, die man dort vorzugsweise zieht, welche Notizen nicht blos für den Oekonomen, sondern auch für den Botaniker ungemein interessant gewesen wären.

Anzeige.

Nachricht über das pharmaceutische Institut zu Jena;

von

Prof. Dr. *Wackenroder.*

Der zweite Bericht über das pharmaceutische Institut zu Jena, der in den Annalen der Pharm. Bd. IX. H. 1. mitgetheilt wurde, gibt über die Einrichtung und den Bestand dieser Lehranstalt vor fast zwei Jahren Nachweisung und Aufschlufs. Da seitdem einige Veränderungen in dem Institute eingetreten sind, so finde ich mich jetzt um so mehr aufgefordert, über die seitherigen Leistungen und die gegenwärtige Einrichtung desselben aufs neue zu berichten, als sich fortdauernd eine erfreuliche Theilnahme für diese Lehranstalt ausspricht.

In den beiden Lehrcursen von Ostern 1833 bis 1834, und von Ostern 1834 bis 1835 nahmen folgende dem Studium der theoretischen und praktischen Pharmacie Beflissene an unserm Institute Theil:

Herr Boedecker aus Hamburg.
» Drever aus Uslar im Hannöverschen.
» Dreykorn aus Zeulenroda im Reufsischen.
» Ettler aus Leipzig.
» Framm aus Dobberan im Mecklenburgischen.
» Funke aus Flensburg in Dänemark.
» von Gösseln aus Ovelgönne im Oldenburgischen.
» Günther aus St. Petersburg.
» Hanhart aus Steckborn in der Schweiz.
» Kirchner aus Auma im Weimarischen.
» Müller aus Apolda im Weimarischen.
» Paulssen aus Ilmenau im Weimarischen.

Herr **Pupke** aus Posen.
» **Puruckherr** aus Altenburg.
» **Reye** aus Otterndorf im Hannöverschen.
» **Retschy** aus Burgdorf im Hannöverschen.
» **Richter** aus Frankenberg in Sachsen.
» **Ringk von Wildenberg** aus Schaffhausen in der Schweiz.
» **Schumacher** aus Neukalden im Mecklenburgischen.
» **Sieber** aus Meiningen.
» **Wicke** aus Wustrow im Hannöverschen.
» **Zusch** aus Cassel.

Die Einrichtung des Instituts ist im Wesentlichen so geblieben, wie sie ausführlich dargelegt worden ist in dem, im December 1828 kurz vor Eröffnung des Instituts auf dem Wege des Buchhandels bekannt gemachten Lehrplane, der übrigens auch von mir unentgeldlich abgegeben wird. Die vor kurzem erfolgte Berufung des Herrn Prof. **Theile** an eine andere Universität hat indessen einige, auf die Vertheilung des Unterrichtes bezügliche Aenderungen veranlafst. An die Stelle meines geschätzten ehemaligen Collegen, der fünf und ein halbes Jahr lang für unser Institut thätig war und sich gerechte Ansprüche auf unsern Dank erworben hat, ist nunmehr der Herr Prof. **Zenker** getreten, welcher künftig den botanischen und pharmakognostischen Theil der Pharmacie, und zwar nach einem *umfassendern* Plane, als bisher thunlich war, vortragen wird. Die Hülfsmittel für den Unterricht und für die Uebungen der Theilnehmer an dem Institute sind nunmehr auch durch eine beträchtliche pharmakognostische Sammlung als Eigenthum des Instituts, aufser den gewöhnlichen und regelmäfsigen Ergänzungen und Verbesserungen, sehr vervollständigt worden.

Die Hauptpunkte der gegenwärtigen Einrichtung des pharmaceutischen Instituts glaube ich nun im Folgenden aufs neue mittheilen zu dürfen.

1. Die Aufnahme in das Institut kann nur erfolgen, nachdem der Neueintretende ein Zeugniſs von der Obrigkeit seines letzteren Wohnortes, so wie auch Zeugnisse von seinen früheren Principalen und Lehrern vorgelegt hat, und unter die Zahl der hier Studirenden aufgenommen worden ist.

2. Der Lehrcursus ist zwar, entsprechend den gewöhnlichen Verhältnissen der jungen Pharmaceuten im Allgemeinen, zunächst nur auf *Ein* Jahr berechnet, kann aber auch ohne Störung in den Studien auf anderthalb oder zwei Jahre verlängert werden, was denn auch sehr häufig der Fall ist. Jedes Halbjahr, zu Ostern und zu Michaelis, können neue Mitglieder in das Institut eintreten.

3. Im Sommerhalbjahre besuchen die Theilnehmer an dem Institute das öffentliche Collegium über *allgemeine Chemie* (bei Herrn Hofrath Döbereiner) und das über *allgemeine Botanik.* — Ferner werden für Dieselben von mir vorgetragen *Phytochemie* nebst dem chemischen Theile der Pharmakognosie, *Zoochemie, polizeilich-gerichtliche Chemie* und *pharmaceutische Mineralogie* mit Benutzung des hiesigen Groſsherzoglichen ausgezeichneten und bekannten Mineralienkabinetes. Mit diesen Vorlesungen werden verbunden regelmäſsige und an bestimmte Stunden geknüpfte *praktisch-chemische* und *pharmaceutische Arbeiten* in dem Laboratorio unter meiner eignen speciellen Anleitung. Die praktischen Arbeiten umfassen nicht allein die *qualitative* und *quantitative Analyse* der unorganischen und organischen Körper im Allgemeinen, der pharmaceutisch-chemischen Präparate insbesondere, so wie auch *polizeilich-gerichtliche Untersuchungen,* sondern auch die *wichtigern und lehrreichern Darstellungen* pharmaceutisch-chemischer Prä-

parate. Eine besondere Abtheilung dieser praktischen Arbeiten machen die Uebungen im Gebrauche des Löthrohrs bei chemischen Prüfungen und Analysen. In besonderen *Examinatorien* und *Repetitorien*, so wie auch durch Einreichung schriftlicher Aufsätze über die vollführten eignen Arbeiten und über theoretische Aufgaben werden aufserdem die Mitglieder des Instituts ohne Unterlafs zur möglichsten Selbstthätigkeit angewiesen und angeleitet. — Für Dieselben wird ferner vom Herrn Prof. Zenker der erste Theil der *Pharmakognosie* vorgetragen, theils mit Benutzung der pharmakognostischen Sammlung des Instituts, theils mit Beachtung frischer wildwachsender und exotischer Pflanzen. Zur Erleichterung des Studiums der Botanik und Pharmakognosie werden mit diesen Vorlesungen *praktische Uebungen in der botanischen Analyse und Bestimmung der Pflanzen*, besonders der officinellen und schädlichen, in Verbindung gesetzt. — In der *Mathematik*, besonders in der auf Chemie und Pharmacie angewandten, werden während der ganzen Dauer des Lehrcursus die Theilnehmer an dem Institute von einem Privatlehrer, und zwar nach einem möglichst Zeit und Mühe ersparenden Plane unterrichtet und geübt.

4. Im *Winterhalbjahre* besuchen die Mitglieder des Instituts das öffentliche Collegium über *Experimentalphysik* (bei Herrn Geh. Hofrath Fries) und das über *Naturgeschichte.* Auch können diejenigen, welche es wünschen, Theil nehmen an dem öffentlichen Collegio über *pneumatische Chemie* (bei Herrn Hofrath Döbereiner). — Vom Herrn Prof. Zenker wird für dieselben insbesondere vorgetragen der zweite Theil der *Pharmakognosie* mit Benutzung unserer reichhaltigen Sammlungen sowohl von Droguen, als auch von botanischen und pharmakognostischen Abbildungen und Büchern. Gleichwie im Sommer, werden auch im Winter besondere Stunden

zu *Examinatorien in der Pharmakognosie* und zu Uebungen in Wiedererkennung und Bestimmung leicht zu verwechselnder Droguen verwendet. — Von mir wird die *pharmaceutische Chemie* und *praktische Pharmacie*, den Bedürfnissen der Mitglieder des Instituts möglichst entsprechend, vorgetragen. Eben so wird insbesondere für die Theilnehmer an dem Institute von mir vorgetragen die gesammte *analytische Chemie*, indem mit Benutzung der 3ten Auflage meiner chemischen Tabellen (Jena, 1834) und der binnen kurzem auch in Druck erscheinenden Anleitung zu chemischen Untersuchungen, und unter Zuziehung erläuternder Experimente es möglich gemacht wird, aus dem weiten Gebiete der analytischen Chemie alles das hervorzuheben, was für die Pharmacie und die technischen Künste von Wichtigkeit und Interesse ist. Uebrigens nehmen die *praktischen Arbeiten*, die *Examinatoria* und *Repetitoria* und übrigen praktischen Uebungen auch im Winter ihren ununterbrochenen Fortgang. Es versteht sich von selbst, dafs nach Gelegenheit und Erfordernifs jedem Einzelnen der Theilnehmer auch aufser den Unterrichtsstunden besondere Unterweisung sowohl von mir, als auch vom Herrn Prof. Zenker ertheilt wird.

5. Der gesammte, dem Studium und dem Lehrvortrage gewidmete Apparat der Anstalt, der chemische und pharmaceutische Apparat des Laboratorii, die chemische, mineralogische, botanische und pharmakognostische Sammlung und die Büchersammlung, stehen den Theilnehmern des Instituts nach eingeführter Ordnung zur Benutzung frei. Auch sind die naturhistorische und botanische Sammlung des Herrn Prof. Zenker Denselben nach Zeit und Umständen zugänglich.

6. Das unablässige Fortschreiten der Pharmacie als selbstständiger Wissenschaft und Kunst erfordert eine sparsame Benutzung der Zeit, um weder Wichtiges für die Ausbildung

des Pharmaceuten auszulassen, noch dem minder Wichtigen allzu viel Aufmerksamkeit zu widmen. Daher ist es nöthig dafs die Theilnehmer sowohl den auf Zeitersparnifs berechneten Anordnungen in dem Institute Genüge leisten, als auch mindestens *Einem* ganzen einjährigen Lehrcursus beiwohnen. — Wenn eine speciellere Aufsicht oder Verwaltung der Angelegenheiten Einzelner von Eltern oder Vormündern verlangt werden sollte, so werde ich solche Aufträge wie bisher nach bester Ueberzeugung vollziehen.

7. Für *sämmtlichen* Unterricht in einem *einjährigen* Lehrcursus hat jeder Theilnehmer zu Anfang eines jeden Halbjahres dreizehn Louisd'ors an den Direktor der Anstalt zu erlegen. Nach Ablauf eines Jahres wird für die längere Benutzung des Instituts nur eine geringe Vergütung, und namentlich für die praktische Unterweisung und Uebung erstattet. Unbemittelte junge Männer können, wenn sie amtlich beglaubigte Armuthszeugnisse beibringen, gegen ein vermindertes Honorar Zutritt in der Anstalt erlangen.

8. Der Eintritt in das Institut mufs mir frühzeitig genug, und wo möglich sechs Wochen vor dem Ablauf eines jeden Halbjahres angezeigt werden. Billige und gut eingerichtete Wohnungen in dem von mir bewohnten Hause, in welchem sich auch das Auditorium und Laboratorium der Lehranstalt befinden, oder andere nahe gelegene Wohnungen können alsdann auch auf Verlangen für die neu Eintretenden von uns besorgt werden.

9. Für Beförderung der, nach Vollendung ihres Lehrcursus abgehenden Mitglieder des Instituts zu Stellen in angesehenen Apotheken oder auch in technisch-chemischen Anstalten werde ich auch künftighin möglichst Sorge tragen, wenn mir die Absichten und Wünsche der Abgehenden frühzeitig genug mitgetheilt werden. — Jedes Mitglied erhält bei

seinem Abgange ein genaues Zeugniſs über seine erworbenen Kenntnisse, wobei auch namentlich die erlangte Tüchtigkeit und Fertigkeit in den praktischen Theilen der Pharmacie berücksichtigt wird, da die Ausbildung junger Pharmaceuten zu praktisch-brauchbaren Männern ihres Faches vornämlich der Endzweck unserer Lehranstalt ist. Dieses Ziel auch künftig nicht zu verfehlen, dürfen wir um so mehr hoffen, als bereits eine mehrjährige Erfahrung überzeugend dargethan hat den Eifer und das sinnige Bestreben unseren jungen Pharmaceuten, die zeitgemäſsen Anforderungen ihrer Wissenschaft und Kunst zu erfüllen.

Psychrometrische Tafel zur Bestimmung des Wassergehaltes der Atmosphäre;

von

Dr. *Eckhardt.*

Unsere Atmosphäre ist zu verschiedenen Zeiten mit mehr oder weniger Feuchtigkeit durchdrungen, und es ist für die Witterungslehre von dem gröſsten Interesse, in jedem Augenblicke die Quantität Wasser genau zu kennen, welche sich in der Atmosphäre aufgelöst befindet.

Jeder Temperaturgrad unserer Atmosphäre hat eine eigenthümliche Capacität, Feuchtigkeit in sich aufzunehmen, welche mit der Temperatur zunimmt. Bei einer Temperatur von 24 Grad kann z. B. viermal so viel Feuchtigkeit in der Luft enthalten seyn, als bei der Eiskälte, ohne daſs Regen erfolgt. Diese Capacität ist aber dergestalt für jeden Temperaturgrad der Atmosphäre beschränkt, daſs sobald dieser

Tafel des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft
in Milliontheilen des Raumes.

Temperatur der Luft. Grade nach *Celsius*.	Differenz des trockenen und befeuchteten Thermometers.												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
— 20	1,5	0,8	0,1										
— 19	1,6	0,9	0,2										
— 18	1,8	1,0	0,3										
— 17	1,9	1,1	0,4										
— 16	2,0	1,2	0,5										
— 15	2,1	1,4	0,6										
— 14	2,3	1,5	0,8										
— 13	2,4	1,6	0,9	0,1									
— 12	2,6	1,8	1,0	0,3									
— 11	2,7	2,0	1,2	0,4									
— 10	2,9	2,1	1,3	0,6									
— 9	3,1	2,3	1,5	0,7									
— 8	3,3	2,5	1,7	0,9	0,1								
— 7	3,5	2,7	1,9	1,1	0,3								
— 6	3,7	2,9	2,1	1,3	0,5								
— 5	4,0	3,1	2,3	1,5	0,7								
— 4	4,2	3,4	2,5	1,7	0,9	0,1							
— 3	4,5	3,6	2,8	1,9	1,1	0,3							
— 2	4,8	3,9	3,0	2,2	1,4	0,5							
— 1	5,1	4,2	3,3	2,4	1,6	0,8							
0	5,4	4,5	3,6	2,7	1,9	1,0	0,2						
+ 1	5,7	4,7	3,8	2,9	2,1	1,2	0,4						
+ 2	6,1	5,1	4,1	3,2	2,3	1,4	0,5						
+ 3	6,5	5,4	4,4	3,4	2,5	1,6	0,7						
+ 4	6,9	5,8	4,8	3,7	2,7	1,8	1,0						
+ 5	7,3	6,2	5,1	4,1	3,1	2,1	1,2	0,3					
+ 6	7,7	6,6	5,5	4,5	3,4	2,4	1,4	0,5					
+ 7	8,2	7,0	5,9	4,9	3,8	2,8	1,8	0,8					
+ 8	8,7	7,5	6,4	5,3	4,2	3,2	2,1	1,1	0,2				
+ 9	9,2	8,0	6,9	5,7	4,6	3,6	2,5	1,5	0,5				
+ 10	9,7	8,5	7,3	6,2	5,1	4,0	2,9	1,9	0,9				
+ 11	10,3	9,1	7,9	6,7	5,6	4,4	3,3	2,3	1,2	0,2			
+ 12	10,9	9,7	8,4	7,2	6,0	4,9	3,8	2,7	1,7	0,6			
+ 13	11,6	10,3	9,0	7,8	6,6	5,4	4.3	3,1	2,1	1,0			
+ 14	12,2	10,9	9,6	8,3	7,1	5,9	4,8	3,6	2,5	1,4	0.4		
+ 15	13,0	11,6	10,3	9,0	7.7	6,5	5,3	4,1	3,0	1,9	0,8		
+ 16	13,7	12,3	10,9	9,6	8,3	7,0	5,8	4,6	3,5	2,4	1,3	0,2	
+ 17	14,5	13,1	11,6	10,3	9,0	7,7	6,4	5,2	4,0	2,9	1,7	0,7	
+ 18	15,3	13,8	12,4	11,0	9,6	8,3	7,0	5,8	4,6	3,4	2,3	1,1	

Jährliche Regentage im Mittel = 51

Summe	56	138	46	12	3	1	256
26							
25							

Regentage
beobachtet in den Jahren 1830 bis 1834
in Darmstadt.

Temperatur der Luft	Differenz der beiden Thermometer						
	0	1	2	3	4	5	Sume
0							
1							
2							1
3							3
4							4
5							15
6							21
7							17
8							15
9							14
10							16
11							13
12							24
13							15
14							15
15							20
16							15
17							16
18							11
19							6
20							10
21							2
22							1
23							2
24							

Sättigungspunkt erreicht ist, keine weitere Verdunstung in der Atmosphäre mehr stattfinden kann.

Zu jeder Dunstbildung ist Wärmestoff erforderlich. Umwickelt man daher die Kugel eines Thermometers mit einem Musselinläppchen und befeuchtet dasselbe, so wird das Thermometer fallen, weil das Wasser aus dem Mousselinläppchen verdunstet, und hierzu der Wärmestoff aus der Thermometerkugel verwendet wird. Je weniger Feuchtigkeit in der Atmosphäre enthalten ist, desto stärker wird die Verdunstung seyn, und desto mehr wird das Thermometer fallen; wäre daher die Luft, ihrem Temperaturgrad entsprechend, ganz mit Feuchtigkeit gesättigt, so würde keine Verdunstung und mithin auch kein Fallen des Thermometers stattfinden.

Verbindet man daher zwei Thermometer auf einem Gestelle, wovon die Kugel des einen Thermometers mit einem Musselinläppchen umwickelt ist, dessen Ende in einem mit Wasser gefüllten Gefäſse hängt, damit es immer feucht erhalten werde, so wird das befeuchtete Thermometer jederzeit *niedriger* als das trockene stehen, so oft die Luft nicht ganz mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Diese Differenz der beiden Thermometer kann daher dazu benutzt werden, um daraus die in der Luft enthaltene Quantität Wasser nach den Verdunstungsgesetzen zu berechnen. Die neueste Anwendung dieser Idee ist von Professor A u g u s t in Berlin gemacht worden, welcher diesem Apparat den Namen *Psychrometer* beilegte.

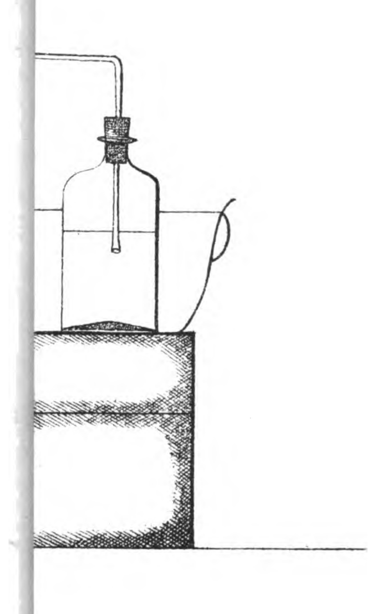
Die jedesmalige Rechnung würde zu unbequem und zeitraubend seyn; die nachstehende Tafel ist daher dazu bestimmt, diese Rechnungen ganz überflüssig zu machen, indem ein Blick in dieselbe die in der Atmosphäre enthaltene Quantität Wasser jederzeit mit einer für das gemeine Leben hinreichenden Genauigkeit angibt.

Diese Tafel hat doppelte Eingänge, und gilt für *Centosimaltheilung* der beiden Thermometer. Die erste Columne links gilt für die Grade des trockenen Thermometers, welcher die Temperatur der Luft anzeigt, und die oberste Horizontalreihe von 0 bis 12 entspricht den Differenzen des trockenen und befeuchteten Thermometers. Die Tafel in ihrem Innern gibt dann die, jeder Lufttemperatur und jeder Differenz der Thermometer entsprechende Wassermenge, in Milliontheilen des Raumes.

Stände z. B. das trockene Thermometer auf 12 Grad, und wäre die Differenz der beiden Thermometer 4 Grad, so würden in einem Cubikraum der Atmosphäre von einer Decimalruthe gerade 6 Cubikzoll tropfbares Wasser in Dampf aufgelöst enthalten seyn. Wäre die Differenz 0 gewesen, so würde die Atmosphäre für diese Temperatur vollständig mit Wasserdampf gesättigt seyn, und bei gleichem Raum 10⁹/₁₀ Cubikzoll tropfbares Wasser in Dampfgestalt enthalten.

Je geringer die Differenz der beiden Thermometer ist, desto näher rückt der Dampfgehalt der Atmosphäre dem Sättigungspunkt, und desto gröfser wird die Wahrscheinlichkeit eines Niederschlags oder Regens seyn. Fortgesetzte Beobachtungen dieser Art werden die Gesetze und den innigen Zusammenhang dieser Phänomene näher angeben und beweisen, wie wichtig diese Beobachtungen für das gemeine Leben sind.

Solche Instrumente von vorzüglicher Genauigkeit werden von Herrn Mechanikus Andreas Loos in Darmstadt zu sehr billigen Preisen verfertigt, weswegen dieselben alle Empfehlung verdienen.



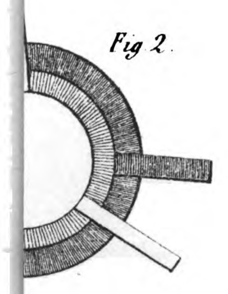


Fig. 2.

ANNALEN

DER

PHARMACIE

von

Philipp Lorenz Geiger, Justus Liebig und
Johann Bartholomä Trommsdorff.

Band XIV.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1835.

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker. Band XXXI.

und

des Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik. Band XLIX.

Von

Joh. Bartholomä Trommsdorff, Phil. Lorenz Geiger und Justus Liebig.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1835.

Inhaltsanzeige des XIV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Erster Abschnitt.

Zweiter Abschnitt.

Botanische und pharmakognostische Neuigkeiten.

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Miscellen.

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmakognosie.

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Miscellen.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XIV. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber das Vermögen der Metalle und anderer starrer Körper, Gase mit einander zu verbinden;

von *M. Faraday.*

Zur Messung der Intensität der Berührungselectricität hat Hr. Faraday ein Instrument erfunden, und beobachtete, als er dasselbe vielfältigen Prüfungen unterwarf, mit Verwunderung, dafs Gasgemenge, welche durch Zersetzung des Wassers erhalten worden waren, sich in der sie aufnehmenden Glasröhre verminderten, oder manchmal gänzlich verschwanden. In diese Glasröhren waren Platindräthe eingelöthet, welche sich in Platten endigten.

Diese Erscheinung wurde zuerst an solchem Platin wahrgenommen, welches in verdünnte Schwefelsäure getaucht als *positiver Pol* einer voltaischen Säule gedient hatte. Gold und Palladium besitzen indefs dieselbe Eigenschaft, wiewohl in geringerem Grade.

Da nach spätern Versuchen Platinbleche, welche als *negativer Pol* gedient hatten, dieselbe Wirksamkeit auf Gasgemenge zeigten, so vermuthete Hr. Faraday, dafs diese nicht

sowohl durch den electrischen Zustand des Platins bedingt sey, als daſs sie dem Platin an und für sich eigen seyn möchte, wenn dieses eine reine metallische Oberfläche besitzt.

Um dies auszumitteln verfertigte sich Hr. Faraday 9—10 Zoll lange, inwendig ⅝ Zoll weite, an dem einen Ende verschlossene, graduirte Glasröhren, in welche ½ Zoll breite, 2½ Zoll lange und 1/800 bis 1/200 Zoll dicke Platinbleche vermittelst eines 7 Zoll langen, mit Gold angelötheten Platindrathes eingeführt werden konnten. In diese Röhren wurde über Wasser ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas gebracht, und dann Platinbleche durch das Wasser eingeführt, welchen durch den electrischen Pol oder durch eine der noch zu beschreibenden Operationen die Eigenschaft ertheilt worden war, die Gasgemenge zu verdichten. Nach kürzerer oder längerer Zeit bemerkte man dann Verminderung der Gasgemenge, Erhitzen der Glasröhre, und selbst Erglühen des Platins und Verpuffen der Gase.

Diese Eigenschaft wurde den Platinblechen mitgetheilt durch das *bloſse mechanische Reinigen* derselben, durch Reiben mit *Kork*, Wasser und Asche auf einer Glastafel, oder auch mit Kreide, Schmirgel, Manganhyperoxyd, oder mit einem Stück Holzkohle. — In allen diesen Fällen war die Wirkung schwächer, als bei solchen Platten, die mit der voltaischen Säule in Verbindung waren, doch erfolgte sie immer in 25 bis 90 Minuten, und verdichtete bis 2 Cubikzoll Gas. Platten mit verdünnter Schwefelsäure oder Aetzkalilauge und Schmirgel gerieben, wurden noch wirksamer.

Werden ferner Platinbleche, welche vorher nicht die mindeste Wirkung auf Gasgemenge hatten, vor dem Löthrohr an der Weingeistlampe rothgeglüht, so erlangen sie dieselbe Eigenschaft, und condensiren die Gase. Doch ist die Wirkung der Wärme etwas unsicher, und ein Hitzegrad zerstört mitunter die Wirkungen, welche vorher ein höherer oder niederer

Hitzegrad dem Bleche ertheilt hatte. Da bei diesen Versuchen Alles von der höchst reinen Oberfläche des Platins abhängt, so ist leicht anzunehmen, dafs diese durch die Lampenflamme verunreinigt und unwirksam gemacht werde, indem sich ein Häutchen von Kohle oder sonst Fremdartigem auf's Platin anlegt. Wurde Platin in reiner Aetzkalilauge gekocht, so zeigte es sich sehr wirksam. Noch kräftiger und sicherer wirkten aber Säuren; besonders versagte eine starke Schwefelsäure nie ihre Wirkung. Aufser der Verbindung mit dem positiven Pole machte folgende Behandlung das Platin am wirksamsten: Die erhitzte Platte wurde mit einem Stück Aetzkali gerieben, und letzteres auf derselben einige Minuten im Schmelzen erhalten. Das Aetzkali wurde sodann durch Wasser vollständig entfernt, und die Platte etwa 1 Minute lang in heifses Vitriolöl getaucht. Man liefs sie dann 10 bis 15 Minuten in destillirtem Wasser liegen, um sie von jeder Spur der Säure zu befreien. So zubereitet in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht, begann die Vereinigung der Gase rasch, und schritt so lebhaft vor, dafs sich die Röhre erhitzte, das Platin rothglühend wurde und das Gasgemenge verpuffte.

Dieser Versuch liefs sich nach Belieben wiederholen, und so kann das Maximum der Erscheinung ohne Hülfe der voltaischen Batterie hervorgebracht werden. — Dieselbe Wirkung ertheilen auch Essig- und Weinsäure, doch minder energisch. Sie zeigt sich ferner, wenn Borax oder kohlensaures Kali und Natron auf Platinplatten geschmolzen und diese mit Wasser wieder abgewaschen wurden.

Die Art und Dauer der Wirksamkeit so zubereiteter Platten hängt von der Reinheit der Gasgemenge ab, und sie dürfte wohl bei vollkommner Reinheit der Gasgemenge ungeschwächt bleiben. Wurden die Platinplatten mit einer Säure behandelt, so müssen sie vor ihrer Anwendung 10 — 15 Minuten in reines

sowohl durch den electrischen Zustand des Platins bedingt sey, als daſs sie dem Platin an und für sich eigen seyn möchte, wenn dieses eine reine metallische Oberfläche besitzt.

Um dies auszumitteln verfertigte sich Hr. Faraday 9—10 Zoll lange, inwendig 5/8 Zoll weite, an dem einen Ende verschlossene, graduirte Glasröhren, in welche 1/2 Zoll breite, 2 1/2 Zoll lange und 1/800 bis 1/200 Zoll dicke Platinbleche vermittelst eines 7 Zoll langen, mit Gold angelötheten Platindrathes eingeführt werden konnten. In diese Röhren wurde über Wasser ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas gebracht, und dann Platinbleche durch das Wasser eingeführt, welchen durch den electrischen Pol oder durch eine der noch zu beschreibenden Operationen die Eigenschaft ertheilt worden war, die Gasgemenge zu verdichten. Nach kürzerer oder längerer Zeit bemerkte man dann Verminderung der Gasgemenge, Erhitzen der Glasröhre, und selbst Erglühen des Platins und Verpuffen der Gase.

Diese Eigenschaft wurde den Platinblechen mitgetheilt durch das *bloſse mechanische Reinigen* derselben, durch Reiben mit *Kork*, Wasser und Asche auf einer Glastafel, oder auch mit Kreide, Schmirgel, Manganhyperoxyd, oder mit einem Stück Holzkohle. — In allen diesen Fällen war die Wirkung schwächer, als bei solchen Platten, die mit der voltaischen Säule in Verbindung waren, doch erfolgte sie immer in 25 bis 90 Minuten, und verdichtete bis 2 Cubikzoll Gas. Platten mit verdünnter Schwefelsäure oder Aetzkalilauge und Schmirgel gerieben, wurden noch wirksamer.

Werden ferner Platinbleche, welche vorher nicht die mindeste Wirkung auf Gasgemenge hatten, vor dem Löthrohr an der Weingeistlampe rothgeglüht, so erlangen sie dieselbe Eigenschaft, und condensiren die Gase. Doch ist die Wirkung der Wärme etwas unsicher, und ein Hitzegrad zerstört mitunter die Wirkungen, welche vorher ein höherer oder niederer

Hitzegrad dem Bleche ertheilt hatte. Da bei diesen Versuchen Alles von der höchst reinen Oberfläche des Platins abhängt, so ist leicht anzunehmen, dafs diese durch die Lampenflamme verunreinigt und unwirksam gemacht werde, indem sich ein Häutchen von Kohle oder sonst Fremdartigem auf's Platin anlegt. Wurde Platin in reiner Aetzkalilauge gekocht, so zeigte es sich sehr wirksam. Noch kräftiger und sicherer wirkten aber Säuren; besonders versagte eine starke Schwefelsäure nie ihre Wirkung. Aufser der Verbindung mit dem positiven Pole machte folgende Behandlung das Platin am wirksamsten: Die erhitzte Platte wurde mit einem Stück Aetzkali gerieben, und letzteres auf derselben einige Minuten im Schmelzen erhalten. Das Aetzkali wurde sodann durch Wasser vollständig entfernt, und die Platte etwa 1 Minute lang in heifses Vitriolöl getaucht. Man liefs sie dann 10 bis 15 Minuten in destillirtem Wasser liegen, um sie von jeder Spur der Säure zu befreien. So zubereitet in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht, begann die Vereinigung der Gase rasch, und schritt so lebhaft vor, dafs sich die Röhre erhitzte, das Platin rothglühend wurde und das Gasgemenge verpuffte.

Dieser Versuch liefs sich nach Belieben wiederholen, und so kann das Maximum der Erscheinung ohne Hülfe der voltaischen Batterie hervorgebracht werden. — Dieselbe Wirkung ertheilen auch Essig- und Weinsäure, doch minder energisch. Sie zeigt sich ferner, wenn Borax oder kohlensaures Kali und Natron auf Platinplatten geschmolzen und diese mit Wasser wieder abgewaschen wurden.

Die Art und Dauer der Wirksamkeit so zubereiteter Platten hängt von der Reinheit der Gasgemenge ab, und sie dürfte wohl bei vollkommner Reinheit der Gasgemenge ungeschwächt bleiben. Wurden die Platinplatten mit einer Säure behandelt. so müssen sie vor ihrer Anwendung 10 — 15 Minuten in reines

Wasser gelegt, von derselben befreit werden. In der Regel erfolgt dann innerhalb 1—2 Minuten Erglühen und Verpuffen. Werden sie mit Wasser blos abgespült, so wirken sie erst nach 9—50 Minuten auf die Gase.

In atmosphärischer Luft verlieren die Platten nach 12 Stunden fast ganz ihre Kraft, behalten dieselbe jedoch noch nach 8 Tagen, wenn sie in kleinen verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden. In Schwefelsäure oder Aetzkalilauge getaucht erhaltene Platten wirkten noch nach 8 Tagen, und in höchst reinem destillirtem Wasser lieſsen sich Platten 24 bis 53 Tage erhalten, ohne unwirksam zu werden.

Nicht alle Gasgemenge verhalten sich gegen die zubereiteten Platten auf gleiche Weise, und nur Gemenge von *Sauerstoff-* und *Wasserstoffgas* werden in allen Verhältnissen, selbst mit atmosphärischer Luft vermischt, verdichtet, wobei die Gegenwart der letztern nur zögernd und nicht den Akt der Verbindung verhindernd wirkt. — So zeigte sich auf ein Gemenge von 2 Vol. *Salpetergas* mit 1 Vol. *Wasserstoffgas* nur eine unbedeutende Einwirkung, welche in 36 Stunden nur ½ Cubikzoll verdichtete. Ein Gemenge von 1 Vol. *ölbildendem Gase* mit 3 Vol. *Sauerstoffgas* wurde selbst bei längerer Berührung mit kräftigen Platten nicht afficirt; eben so wenig zeigte sich Wirkung auf 1 Vol. *Sauerstoffgas* mit 2 Vol. *Kohlenoxydgas*.

Wenn *Chlor* mit *Wasserstoffgas* dem Versuche unterworfen wurde, so verminderte zwar das Gemenge sein Volumen, was jedoch darauf beruht, daſs das Chlor vom Wasser absorbirt wurde, indem die Menge des hinzugefügten Wasserstoffs unverändert blieb.

Andere Gasarten erleiden durch die Platten nicht nur keine Veränderung, sondern sie wirkten selbst verzögernd oder gänzlich aufhebend auf die Thätigkeit des Platins, wenn sie in kleinern oder gröſsern Mengen den zu verdichtenden

Gasgemischen zugesetzt wurden. So erfolgt durchaus keine Wirkung, wenn einem Gemenge von *Sauerstoff-* und *Wasserstoffgas* (im Wasserbildungsverhältnifs) 1/48 Vol. des Ganzen *ölbildendes Gas* beigemiseht war, und bei 1 Vol. dieses Gases auf 99 Vol. *Sauerstoff* und *Wasserstoff* erfolgte sie erst in der 85sten Minute.

Die Anwesenheit von *Kohlensäure*, *Stickoxydul*, auch Aetherdampf in einem Gasgemenge verhinderte dessen Verdichtung nicht. Ein Zusatz jedoch von 1/8 *Kohlenoxydgas* hob die Wirksamkeit des Platins auf, während 1/18 desselben Gases blos verzögernd wirkte.

Gänzlich verhindert wurde die Wirksamkeit der Platten durch eine geringe Beimischung von *Schwefel-* und *Phosphor-Wasserstoffgas* und von *Schwefelkohlenstoff*. Wurden dieselben Platten darauf in ein anderes, reines Gasgemenge getaucht, so erfolgte schnell Verdichtung mit Erglühen, wodurch erwiesen ist, dafs ihre Wirksamkeit nur verhindert, aber nicht aufgehoben worden war.

Statt der Platten stellte Faraday nun ähnliche Versuche mit dem Platinschwamm an, gegen welchen *Wasserstoff*, mit verschiedenen Gasarten gemengt, in der Luft geblasen wurde, wobei er genau dieselben Resultate, nur noch augenfälliger erhielt.

Auffallend ist es, dafs, wenn zu diesen Versuchen ein *Wasserstoffgas* angewendet wurde, welches aus über glühendes Eisen geleitetem Wasserdampf dargestellt wurde, das Platin durchaus keine Wirkung hervorbrachte. Faraday schreibt dies der Anwesenheit von etwas Kohlenoxyd zu.

Hr. Faraday ist der Meinung, dafs die Kraft, welche den Platinplatten die Eigenschaft ertheile Gasgemenge mit einander zu verbinden, dieselbe sey, welche Döbereiner am Platinschwamm entdeckte, und welche nach den Untersuchungen von Dulong und Thenard allen Metallen, selbst

auch dem Bernstein, Glas, Porcellan und der Kohle etc., in größerem oder geringerem Grade eigen ist, wenn ihre Temperatur erhöht wird. Döbereiner schreibt die Ursache dieser Vereinigung einer rein electrischen Thätigkeit zu, während Dulong und Thenard es für wahrscheinlich halten, daſs das Platin durch die Berührung mit der, während seiner Reduction entwickelten Säure, oder durch die Hitze die verdichtende Kraft erhalte.

Fusinieri endlich nimmt an, das Platin verdichte die Gase auf seiner Oberfläche zu concreten Lamellen, welche dann gleichwie im Entstehungsmomente sich mit dem Sauerstoff vereinigten, und von dem Platin abgleitend, stets einer neuen Gas-Schicht Platz machten. Eben so sollen auch flüssige und feste Körper sich in unwahrnehmbaren Lamellen über die Oberfläche des wirkenden Körpers verbreiten können; eine Vorstellungsweise, welche nach Hrn. Faraday's Ansichten unrichtig ist, da die Verdichtung nach Hrn. Fusinieri auch bei hohen Temperaturen stattfände, bei welchen bekanntlich ähnliche Schichten von der Oberfläche, auf welcher sie sich befinden, abdunsten. Eben so wenig kann er die Ursache der Wirkung einem electrischen Zustande der Fläche zuschreiben, da das erwähnte bloſse mechanische Reinigen des Platins, oder schon Erhitzen dieselbe Wirkung hervorbringen, wie die vorhergegangene Verbindung des Platins mit dem negativen oder positiven Pole der galvanischen Säule, sondern es scheint ihm vielmehr die einzige wesentliche Bedingung eine vollkommen reine metallische Oberfläche des Platins zu seyn; auch hängt sie nicht von der Porosität, Politur, Dichtheit oder verschiedenen Dicke des Metalls ab, da sich dasselbe in all diesen Zuständen sowohl wirksam als unwirksam machen läſst.

Hr. Faraday hält alle diese Erscheinungen für secundärer Natur, und glaubt, daſs sie von der natürlichen Beschaf-

fenheit der Gaselasticität, wie auch von einer, vielleicht allen Körpern, manchen aber in hohem Grade eigenen Anziehungskraft abhängen, welche die Körper einander nähern, und oft deren Adhäsion verursache, ohne gleichzeitig eine chemische Verbindung derselben zu veranlassen, welche aber doch unter günstigen Umständen, wie im gegenwärtigen Falle, wenn mehrere Körper gleichzeitig ihrem Einfluſs unterworfen sind, eine Verbindung derselben herbeiführen kann. Er ist geneigt zu glauben, die Wirkungssphäre eines jeden kleinsten Theilchens erstrecke sich sowohl hinsichtlich der Anziehungskraft als der Verwandtschaftskraft auch über die unmittelbare Berührung der einander zunächstliegenden Theilchen hinaus, und durch diese in Abständen wirkende Kraft könnten manchmal Erscheinungen von hoher Bedeutung hervorgebracht werden, und zählt als hierhin gehörige Beispiele die hygrometrische Eigenschaft feiner Pulver von Thon, Eisenoxyd etc., die Adhäsion der Luft an die Glaswände im Thermometer und Barometer, das Befördern der Krystallisation von Salzlaugen durch hineingelegte fremde Körper auf, welche die ihnen zunächstliegenden Theilchen, obgleich sie sich nicht mit denselben verbinden können, dennoch auf sich niederzuschlagen vermögen. Einer ähnlichen Wirkung ist er geneigt, die von Döbereiner entdeckte Eigenschaft des Platinschwammes zuzuschreiben. Aus der Untersuchung mehrerer Erscheinungen dieser Art scheint hervorzugehen, als sey diese Kraft zum Theil auswählend, und in ihren Eigenschaften sowohl der Anziehungs- als der Verwandtschaftskraft ähnlich. Gase und Dämpfe seyen fähig durch äuſsere Kräfte groſse Veränderungen hinsichtlich der relativen Entfernungen ihrer kleinsten Theilchen zu erleiden, und mit dem Platin in Berührung gebracht dürften sie demselben auſserordentlich nahe gerückt werden. Die hygrometrischen Körper z. B. können Dämpfe verdichten, deren Verdichtung zum tropfbarflüssigen Zustane

durch mechanische Mittel ein Zusammenpressen bis wenigstens zu $^1/_{10}$ oder selbst $^1/_{20}$ ihres ursprünglichen Volumens erfordert.

Eine andere wichtige Betrachtung, die bis jetzt unbeachtet blieb, ist die Beschaffenheit der Elasticität, welche die Gase in Berührung mit einer auf sie wirkenden Fläche besitzen. Wir haben nur sehr unvollkommene Kenntnisse von der innern Beschaffenheit fester, flüssiger und gasförmiger Körper, sagt Hr. Faraday; wir stellen uns vor, die Elasticität der Gase sey dadurch bedingt, dafs jedes kleinste Theilchen mit einer, die andern Theilchen abstofsenden Atmosphäre von Wärmestoff oder Electricität umgeben sey. Mag dem also seyn, oder nicht, so ist doch gewifs, dafs die Electricität von einer gegenseitigen Wirkung der Theilchen abhängt; diese Gegenseitigkeit fehlt aber gänzlich auf *der* Seite, wo die Theilchen das Platin berühren, und wir dürfen daher a priori an diesem Theile des Gases einen Verlust von wenigstens der halben Elasticität erwarten. Da aber nach Dalton die Theilchen eines Gases nicht auf die eines andern abstofsend wirken, sondern beide Gase sich wie leere Räume zu einander verhalten, so ist um so weniger anzunehmen, dafs das Platin auf Gastheilchen eine ähnliche Wirkung äufsere, wie diese Theilchen eines und desselben Gases unter einander. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs die Gastheilchen hier dem Platin eben so genähert sind, als wenn sie sich im tropfbarflüssigen Zustande befänden, und folglich viel näher, als sie einander selbst sind, selbst wenn man annimmt, das Platin wirke gar nicht anziehend darauf. Da sich die Gase vollständig mit einander vermischen und sich demnach in einem zu ihrer Verbindung eben so günstigen Zustande befinden, wie tropfbare mit einander verwandte und mischbare Flüssigkeiten, so müssen sich 2 mit einander verwandte Gase verbinden können, wenn sie durch die Hinwegnahme eines Theils ihrer Elasticität

durch die Berührung mit dem Platin, oder durch dessen Verdichtungskraft, oder durch beide Wirkungen zusammengenommen in den zu ihrer Vereinigung günstigeren Zustand versetzt werden.

Die angegebenen Grundsätze reichen hin, die Wirkung des Platins bei der Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase zu erklären; durch den Einfluſs der angegebenen Umstände, nämlich die Abwesenheit der Elasticität und die Anziehungskraft des Metalls zum Gase, werden sie so weit verdichtet, daſs ihre gegenseitige Verwandtschaft auch bei niedriger Temperatur wirksam werden kann. Durch die an der Berührungsfläche aufgehobene Elasticität werden sie nicht allein leichter von dem Platin angezogen, sondern auch, da ein Theil der Repulsivkraft sich ihrer Verbindung widersetzt, in einen für ihre Vereinigung günstigeren Zustand gebracht. Das Resultat der Vereinigung ist Wasserdampf und Temperaturerhöhung; allein der Wasserdampf hindert nicht das Fortschreiten der Verbindung, da sich derselbe, vom Platin nicht stärker, sondern vielleicht weniger stark als die Gase angezogen, schnell im Gase verbreitet und einer neu hinzutretenden Gasschicht Platz macht u. s. w., wodurch der Akt der Verbindung durch die dabei freiwerdende Wärme beschleunigt wird, welche sich nach und nach bis zum Glühen steigern kann.

Aus dem Vorhergehenden sieht man nun leicht ein, warum das Platin im gewöhnlichen Zustande die Wirkung nicht hervorbringt; es ist nämlich immer unrein, und an der Oberfläche kann dann nicht die innige Berührung mit den Gasgemischen stattfinden, welche zu deren Verbindung nöthig ist. Das bloſse Hinlegen an die Luft kann dem Platin seine Wirksamkeit benehmen, und zwar aus denselben Ursachen, welche die Verbindung der Gase veranlassen; es überzieht sich nämlich mit Unreinigkeiten, welche eine unmittelbare

Berührung mit seiner Oberfläche verhindern, und hierin ist oft die Ursache zu suchen, warum Platinzündschwämme mitunter ihren Dienst versagten.

Chemische Eigenschaften und physische Natur des auf nassem Wege reducirten Platins;

von *J. W. Döbereiner.*

Das auf nassem Wege reducirte Platin, welches ich wegen seiner schwarzen Farbe Platinmohr nenne, zeichnet sich bekanntlich durch die Eigenschaft aus, den mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung stehenden Alkohol in Essigsäure zu verwandeln.

Ich hielt diese Eigenschaften lange für das Resultat einer besondern dynamischen Thätigkeit des Platins, d. h. für das Resultat einer durch bloſsen Contact hervorgerufenen Wirkung; aber fortgesetzte Versuche über das Verhalten dieses Präparats gegen andere oxydable Substanzen haben diese meine Ansicht sehr berichtigt. Mehrere derselben gaben nämlich Erscheinungen, welche nicht blos andeuteten, sondern bestimmt anzeigten, daſs der Platinmohr auch allein d. h. ohne Luft oxydirend wirken könne; daſs er, wenn er sich in dieser Wirkung erschöpft hat und dann an die Luft gebracht wird, aus dieser Sauerstoffgas anziehe, also ein Sauerstoffsauger sey, und daſs er im Processe der Oxydation oder Säuerung des Alkohols eine der Function des Salpetergases im Processe der Schwefelsäurebildung entsprechende Rolle spiele. Ich will die Wahrheit dieser mir gewordenen Anzeige durch die Versuche selbst beweisen.

Befeuchtet man den Platinmohr mit Ameisensäure, so erfolgt augenblicklich ein zischendes Geräusch — ein leises Ver-

puffen — und gleichzeitig eine so starke Erhitzung der Masse, daſs diese nach kurzer Zeit wieder trocken erscheint. Tröpfelt man zu dem auf diese Art behandelten und trocken gewordenen Platinmohr eine neue Portion Ameisensäure, so wiederholt sich dasselbe Geräusch u. s. w.

Bringt man den Platinmohr mit der Ameisensäure in einer mit Quecksilber gefüllten graduirten Glasröhre in Berührung, so sieht man, daſs im Augenblicke der Berührung eine bedeutende Menge einer elastischen Flüssigkeit gebildet wird, welche sich bei der Untersuchung als Kohlensäure, vermengt mit 5 bis 7 Procent Stickgas, zu erkennen gibt.

Bei vergleichender Untersuchung des nach verschiedenen Methoden bereiteten Platinmohrs findet man, daſs gleiche Gewichtsmengen desselben bei Berührung mit Ameisensäure sehr ungleiche Quantitäten Kohlensäure bilden, daſs nämlich

10 Gran des durch Zink gefällten Platins	0,42	Cubikzoll
10 » » » Zucker » »	0,75	»
10 » des Edm. Davy'schen Präparats *)	1,10	»

Kohlensäure erzeugen. Da nun diese hier nur das Resultat einer höhern Oxydation der Ameisensäure seyn kann, so muſs die Bedingung dazu — der Sauerstoff — in dem Platinmohr enthalten seyn und letzterer als ein Sauerstoffträger — Oxyphor — betrachtet werden.

Setzt man den durch Ameisensäure entsauerstofften und noch damit befeuchteten Platinmohr mit Sauerstoffgas in Berührung, so wird aufs neue, nur langsamer, Kohlensäure gebildet so lange, bis alle adhärirende Ameisensäure zersetzt ist; das Platin selbst beladet sich dabei wieder mit so viel Sauerstoff, daſs es nach dem Trocknen wieder ganz mit seiner vorigen oxydirenden Kraft begabt ist. Dieses beweist, daſs

---

*) d. h. des durch Behandlung des schwefelsauren Platinoxyds mit gewässertem Weingeist gewonnenen Platinmohrs.

das auf nassem Wege reducirte Platin ein *Sauerstoffsauger* — ein *Oxyrrhophon* — sey.

Das durch Ameisensäure entsauerstoffte Platin wirkt nicht auf Wasserstoffgas, aber das oxyphorische Platin absorbirt dieses Gas so rasch, daſs es oft glühend wird. Will man dieses Glühendwerden vermeiden und die Quantität des absorbirten Gases genau bestimmen, so muſs man den Platinmohr nur in seinem mit Wasser befeuchteten Zustande auf das Wasserstoffgas wirken lassen. Man findet dann, daſs derselbe fast genau ein der Raummenge des von ihm aus Ameisensäure entwickelten Kohlensäuregases entsprechendes Volumen Wasserstoffgas absorbirt, daſs nämlich

10 Gran	des durch	Zink	gefällten Platins	nahe 0,42	Cubikzoll
10 »	» »	Zucker	» »	» 0,75	»
10 »	des Edm. Davy'schen Präparats			» 1,10	»

Wasserstoffgas aufnehmen. Daraus und aus der Wirkung des Platinmohrs auf die Ameisensäure folgt, daſs

10 Gran	des durch	Zink	gefällten Platins	0,210	Cubikzoll
10 »	» »	Zucker	» »	0,375	»
10 »	des Edm. Davy'schen Präparats			0,550	»

Sauerstoffgas verdichtet enthalten, oder daſs, wenn das specifische Gewicht des Platinmohrs nach Liebig = 16 gesetzt wird und also 1 Cubikzoll desselben 4608 Gran wiegt, in

1 Cubikzoll	des durch	Zink	gefällten Platins	96,768	Cubikzoll
1 »	» »	Zucker	» »	172,800	»
1 »	des Edm. Davy'schen Präparats			253,440	»

Sauerstoffgas enthalten sind. Denkt man sich die 253 Cubikzoll Sauerstoffgas in 1 Cubikzolle des Edm. Davy'schen Platinmohrs bis auf den Raum von 0,25 Cubikzoll zusammengepreſst, so übt das in letzterm enthaltene Platin gegen ersteres eine verdichtende Kraft aus, welche dem Druck von etwas mehr als 1000 Atmosphären gleich ist.

Der durch Behandlung des Platinoxyds oder des Platin-

oxyd-Natrons mit verdünnter Ameisensäure gewonnene Platinmohr wirkt so energisch auf den Alkohol, daſs dieser bei stattfindender Berührung augenblicklich entflammt, ist daher zündender als das E. Davy'sche Präparat, enthält aber nicht so viel Sauerstoffgas wie dieses, denn 10 Gran desselben geben mit Ameisensäure zusammengebracht nur 0,80 Cubikzoll Kohlensäuregas. Die groſse Zündkraft des Platinmohrs hängt also nicht allein von einem groſsen Sauerstoffgehalt desselben, sondern, wie es scheint, zugleich von der besondern Form der moleculären Theilchen des Platins ab: diese sind bei jenem nicht von pulveriger oder amorphoser, sondern von unendlich fein blättriger Beschaffenheit.

Bringt man den mit Wasserstoffgas behandelten Platinmohr mit atmosphärischer Luft in Berührung, so absorbirt er aus dieser, wenn er während seiner Wirkung auf das Wasserstoffgas keine Aggregatsveränderung erlitten hat, wieder Sauerstoffgas und zwar ziemlich genau so viel, wie er nach obiger Berechnung in sich aufzunehmen und zu condensiren vermag.

Digerirt man den auf irgend eine Art bereiteten Platinmohr mit mäſsig concentrirter Salzsäure, so färbt sich diese in kurzer Zeit braungelb, und die Theilchen des Platins vereinigen sich zu einer scheinbar zähen, aber doch nur lose zusammenhängenden Masse. Bei näherer Untersuchung beider findet man, daſs erstere Platinchlorid aufgelöst und letztere Platinchlorür eingemengt enthält. Wird der Platinmohr vor der Behandlung mit Salzsäure mit Ameisensäure befeuchtet und dann mit jener digerirt, so bildet sich weder Platinchlorid, noch Platinchlorür. Daraus geht hervor, daſs der im Platinmohr verdichtete Sauerstoff es ist, welcher die Salzsäure zersetzt oder aus dieser Chlor entwickelt, welches sich im Augenblicke seines Freiwerdens mit Platin zu Chlorid und Chlorür verbindet. Letzteres occupirt die Zwischenräume des

Platinmohrs so stark, daſs dieser ganz aufhört, ein Sauerstoffsauger zu seyn. Durch Behandlung desselben mit Kaliauflösung wird das Chlorür zersetzt und die Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas zu absorbiren und zu verdichten, wieder hergestellt.

Auch die in Wasser aufgelöste Oxalsäure wird von dem Platinmohr, jedoch nicht so rasch wie die Ameisensäure, in Kohlensäure verwandelt, und sogar die in Wasser aufgelösten oxalsauren und ameisensauren Salze entziehen demselben seinen Sauerstoff und verwandeln sich in kohlensaure Salze. Dieses Verhalten ist gewiſs sehr merkwürdig und dient zum Beweise, daſs der Sauerstoff im Platinmohr nicht chemisch verbunden, sondern blos mechanisch verdichtet enthalten sey, denn keins der Platinoxyde wirkt oxydirend auf die genannten Salze. Dies und der Umstand, daſs das durch Ameisensäure, Wasserstoffgas oder Alkohol entsauerstoffte Platin sich an der Luft schnell wieder mit Sauerstoffgas beladet und dieses so weit verdichtet, daſs es fähig wird, sich mit einigen organischen Substanzen chemisch zu verbinden, erklärt die unausgesetzte oxydirende Thätigkeit desselben in dem von mir beschriebenen Essigsäurebildungsapparat, so wie die fortdauernde Wärmeentwickelung während des Processes dieser seiner Thätigkeit.

Anderweite Eigenschaften des Platinmohrs, welche ich nach und nach entdeckt habe, z. B. die, den Holzgeist zu oxydiren und zu entflammen, das ölbildende Gas zu Essigsäure zu verdichten, die schwefelige Säure unter Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefelsäure zu verwandeln u. s. w., beruhen sämmtlich auf jenem mechanischen Verhalten des Platins gegen Sauerstoffgas und lassen sich daher jetzt leicht erklären.

Ich schlieſse diesen Aufsatz mit der Bemerkung, daſs es mir noch nicht gelungen ist, einen völlig kohlenstofffreien

Platinmohr zu erhalten: denn alles auf nassem Wege reducirte und selbst das durch Zink gefällte Platin gibt beim Glühen entweder lauter Kohlensäure oder ein Gemische von Kohlensäure und Sauerstoffgas aus; 60 Gran des durch Zink gefällten und nachher mit Salpetersäure, Aetzkali u. s. w. behandelten Platins, worin nach dem Resultate der Wirkung auf Ameisensäure 1,26 Cubikzoll Sauerstoffgas enthalten seyn mufsten, gaben beim Glühen 1,20 Cubikzoll Kohlensäuregas und eine nicht wägbare Menge Wassers. Dieser Kohlenstoffgehalt rührt von dem Zink her, welches zur Reduction des Platins gebraucht wurde, und hat auf die oxyphorischen Eigenschaften des letztern keinen Einflufs: ich glaube vielmehr wahrgenommen zu haben, dafs das durch Zink gefällte Platin überhaupt sich zur Säuerung des Alkohols besser eigne, als das durch organische Substanzen reducirte; es ist nämlich dichter als letzteres und kann darum nicht so leicht wie dieses von der gebildeten Essigsäure durchdrungen und dadurch in seiner Function als Oxyrrhophon gestört oder geschwächt werden.

Fernere Mittheilungen

von *Demselben.*

Die Herren Dr. Fr. Weifs aus Dorpat und Franz Döbereiner, Gehülfen an der hiesigen chemischen Lehranstalt, haben in diesem Winter auf meine Veranlassung behufs fortgesetzter Uebung in genauen chemischen Arbeiten

1) analysirt, nach Berzelius Methode, eine ziemlich grofse Menge uralischen Platinerzes,
2) geprüft die von Herrn Persoz angegebene Methode der Darstellung des Irids und Osmiums und

3) dargestellt und näher untersucht den Herschel'schen platinsauren Kalk und mein Platinoxyd-Natron.

Sie führten jede dieser Arbeiten mit einer Genauigkeit und Sorgfalt aus, die mir in der That Freude machte, und gelangten dabei zu Erfahrungen, welche verdienen, daſs sie zur öffentlichen Kunde gebracht und aufbewahrt werden.

Sie fanden nämlich

a) im Laufe der ersten Arbeit

1) daſs meine Methode der Scheidung des Silbers vom Kupfer sich auch auf die Scheidung des Palladiums vom Kupfer anwenden läſst. Man vermischt, um diese Scheidung zu bewirken, die gehörig verdünnte saure salpetersaure Auflösung beider Metalle mit einem ameisensauren Alkali und erwärmt das Gemisch so lange, bis keine Kohlensäure mehr gebildet und entwickelt wird: das edle Metall (Silber oder Palladium) wird reducirt und als ein graues Pulver oder oft auch in spiegelglänzenden Blättchen abgeschieden, während das Kupferoxyd aufgelöst bleibt.

2) daſs beim Vermischen einer titanhaltigen Auflösung des rohen Platins mit Quecksilbercyanid auſser Palladium und Kupfer auch Titan mit Cyan verbunden gefällt wird, und daſs sich beim nachherigen Glühen des Niederschlags in einer kleinen Glasretorte das Titancyanid unzersetzt verflüchtigt und im Halse der Retorte zu einer graulichweiſsen Masse verdichtet, welche sich in Wasser leicht auflöst, damit eine Flüssigkeit bildend, welche von Ammoniak weiſs getrübt, von metallischem Zinn, unter Mitwirkung einiger Tropfen Salzsäure, violett gefärbt und von Gallustinctur pomeranzenroth gefällt wird.

Sie fanden ferner

b) bei Ausführung der zweiten Arbeit

1) daſs das Iridosmium beim Glühen mit fünffach-Schwefelnatrium ganz aufgeschlossen, d. h. vom Schwefel so durch-

drungen wird, dafs das Product — die Verbindung des Schwefels mit dem Iridosmium — schon beim einmaligen Glühen mit 1 Theil kohlensaurem Kali und 2 Theilen Salpeter fast ganz oxydirt wird, so dafs bei Behandlung der geglühten Masse erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure und endlich mit Salzsäure nur ein sehr unbedeutender Rückstand von Iridosmium bleibt.

2) dafs das schmelzende Schwefelnatrium eine grofse Menge des geschwefelten Iridosmiums aufnimmt, damit eine Verbindung bildend, welche sich in Wasser zu einer dunkel grasgrünen Flüssigkeit auflöst, woraus Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickeln und Schwefeliridosmium von dunkelgrauer Farbe fällen.

3) dafs die selbst in überschüssigem Kali aufgelöste Osmiumsäure von einer sehr kleinen Menge Ameisensäure zersetzt und als ein tief dunkelblaues Pulver ausgeschieden wird. Dieses blaue Pulver ist metallisches Osmium, denn es bildet mit Wasserstoffgas kein Wasser und verpufft, wenn es mit chlorsaurem Kali erhitzt wird.

Sie fanden endlich

c) bei Ausführung der dritten Arbeit

1) dafs beim Vermischen einer möglichst säurefreien Auflösung des Platinerzes mit Kalkwasser oder sehr verdünnter Kalkmilch das darin enthaltene Irid, Rhodium, Palladium, Kupfer, Eisen u. s. w. als Oxyde gefällt werden, das Platin aber mit Chlor verbunden aufgelöst bleibt, wenn nämlich die Flüssigkeit nicht erwärmt oder dem Lichte ausgesetzt wird — ein Verhalten, welches geeignet zu seyn scheint, die Analyse des Platinerzes zu vereinfachen.

2) dafs bei der Zersetzung der mit Salzsäure angesäuerten chlorcalciumhaltigen Platinauflösung durch Zink in der Wärme das Platin in so feinzertheiltem Zustande ausge-

schieden wird, dafs es nach gehöriger Reinigung durch Kochen erst mit Salpetersäure, dann mit Aetzkalilauge und zuletzt mit Wasser einen sehr kräftigen, den Alkohol säuernden und zündenden Sauerstoffsauger (Oxyrrhophon) darstellt: 60 Gran desselben bilden (in einer mit Quecksilber gefüllten graduirten Glasröhre) mit Ameisensäure 2,40 Cubikzoll Kohlensäuregas, enthalten also 1,20 Cubikzoll Sauerstoffgas und zwar dieses in einem Zustande der Verdichtung, dafs es nicht blos den Alkohol und die Ameisensäure oxydirt, sondern auch die Salzsäure entwasserstofft, wobei Platinchlorid gebildet wird so viel, dafs das oxyphorische Platin bei oft wiederholter abwechselnder Behandlung mit Salzsäure, Kalilauge und Wasser nach und nach ganz aufgelöst und in Chlorid verwandelt wird. Bei diesen Versuchen wurde auch beobachtet, dafs überhaupt alles auf nassem Wege reducirte Platin an sauerstoffsaugender und oxydirender Kraft gewinnt, wenn es erst mit Salpetersäure, um fremdartige Metalle zu entfernen, und dann mit Kaliauflösung behandelt wird. *)

3) dafs der sogenannte platinsaure Kalk, d. h. die weifse pulverige Substanz, welche sich aus der mit überschüssigem Kalkwasser vermischten Platinchloridauflösung ausscheidet, wenn letztere der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt

*) Die sauerstoffschlürfende Kraft des schmelzenden Silbers und des fein zertheilten Platins und Irids, so wie die Eigenschaft des Wassers und Alkohols, die Bestandtheile der atmosphärischen Luft nie in dem Verhältnifs von 1 : 4, wie sie in denselben enthalten sind, sondern stets in dem Verhältnifs von 1 : 2 oder wie sie im Stickstoffoxydulgas verbunden sind, zu absorbiren, sind Erscheinungen, welche zu den interessantesten der *mechanischen Chemie* gehören. Dieser Theil unserer Wissenschaft ist noch nicht besonders bearbeitet worden: ich mache ihn vielleicht versuchsweise zum Gegenstande einer Ferienarbeit. Dbr.

wird, eine Verbindung von Chlorplatincalcium mit Platinoxyd-Kalk zu seyn scheint, denn sie enthält 9,368 Proc. Chlor. Es ist aber auch möglich, dafs das Chlor darin blos mit Calcium verbunden sey, wofür der Umstand spricht, dafs die Verbindung in der kleinsten Menge Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit Salmiak vermischt nicht augenblicklich, sondern erst nach mehreren Stunden Platinsalmiak fallen läfst und zwar in so geringer Menge, dafs die Bildung desselben mehrere Tage lang fortdauert. 100 Theile der bei der Temperatur des kochenden Wassers ausgetrockneten Verbindung liefsen sich zerlegen in

53,023 Platin } = 61,66 Platinoxyd
8,637 Sauerstoff }
12,664 Kalk
9,368 Chlor
17,650 Wasser

101,343; zieht man hievon ab
2,111 Sauerstoff als Aequivalent für 9,368 Chlor,

so bleiben 99,251 und daher ein
Verlust von 00,749.

Da es sich nicht mit Sicherheit ausmitteln liefs, ob in obiger Verbindung das Chlor mit Platin oder mit Calcium oder mit beiden zugleich verbunden sey, so ist es schwer, aus der gefundenen Zusammensetzung derselben eine der Wahrheit entsprechende Formel zu entwickeln. Wäre das Chlor mit Calcium verbunden, so müfste das Product aus nahe

3 Atomen Chlorcalcium
2 » Kalk } = 2 At. platins. Kalk
6 » Platinoxyd }
21 » Wasser

zusammengesetzt seyn und durch die Formel

$$3\,CaCh + 2(\dot{C}a + \ddot{P}t_3) + 21\,Aq$$

ausgedrückt werden, in welchem Falle dann die Atome des Chlorcalciums zu den Atomen des platinsauren Kalks und die Atome des Sauerstoffs im Wasser zu den Atomen des Sauerstoffs im platinsauren Kalk sich wie 3 : 2 verhielten. Aber man darf auf diese Ansicht keinen Werth legen, weil sie unrichtig seyn kann.

Barytwasser bildet mit Platinchlorid am Sonnenlichte eine der vorigen ganz analoge Verbindung. Leider hat man dieselbe nur qualitativ, aber nicht quantitativ untersucht. Einer der genannten Herren, Franz D., wird diese Untersuchung in den nächsten Ferien ausführen und zugleich die Analyse des Herschel'schen Präparats wiederholen. Die einfachste Methode, letzteres zu analysiren, besteht darin, daſs man dasselbe in einem hohen Platintiegel mit starker Ameisensäure gleichförmig befeuchtet, dann anfangs schwach, zuletzt aber, wenn alle Feuchtigkeit abgedampft ist, bis zum Glühen erhitzt, hierauf den trockenen Rückstand, welcher aus metallischem Platin, Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk besteht, erst mit reinem Wasser und zuletzt mit verdünnter Salpetersäure auszieht und endlich aus den zusammengegossenen Flüssigkeiten das darin enthaltene Chlor durch salpetersaures Silberoxyd und den Kalk durch oxalsaures Ammoniak fällt u. s. w. Wird die Verbindung geglüht, so entweicht das Wasser und etwas Sauerstoff und es bleibt zurück blaues Platinoxydul, vermengt mit Kalk und Chlorcalcium.

4) daſs der chromgelbe Niederschlag, welcher sich bildet, wenn Platinchlorid mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuſs vermischt und das Gemisch mehrere Tage lang digerirt wird, kein Chlor enthält, sondern eine Verbindung von Platinoxyd, Natron und Wasser ist. 100 Theile desselben fand man zusammengesetzt aus

79,99 Platinoxyd
7,44 Natron
12,50 Wasser

und die Verbindung kann daher durch die Formel $\dot{N}a\,\dot{P}t_3 + 6 Aq$ ausgedrückt werden. Verdünnte Sauerstoffsäuren entziehen derselben das Natron, ohne auf das Platinoxyd zu wirken, ja man erhielt letzteres als ein selbst in concentrirter Salpetersäure unauflösliches Oxyd, wenn man die Auflösungen des Platinchlorids und des kohlensauren Natrons möglichst concentrirt aufeinander wirken liefs und das Ganze bei Siedhitze bis zur Trockne abdampfte. Das so gebildete Platinoxyd-Natron erschien dichter und mehr von ocher-, als chromgelber Farbe, wurde aber bei Behandlung mit verdünnter Ameisensäure eben so leicht wie die erste Modification zersetzt: die Resultate dieser Zersetzung sind Kohlensäure, Platin und ameisensaures Natron.

5) dafs die Chloride des Irids und Rhodiums mit Kalkwasser keine dem Herschel'schen Sonnenpräparate analoge Verbindungen bilden, sondern von demselben sogleich in Oxyde verwandelt und als solche gefällt werden. Nur das Palladiumchlorid verhielt sich anders: es wurde nämlich vom Kalkwasser nicht augenblicklich, sondern erst nach einer Stunde gefällt, und der Niederschlag erschien nicht farbig, sondern weifs und enthielt Kalk.

Mehrere analytische Versuche, welche vorstehende Resultate gaben, sollen von Fr. D. wiederholt und wenn sie Berichtigungen darbieten, mitgetheilt werden.

Ueber die Zusammensetzung des Chlorkohlenwasserstoffs (Oel des ölbildenden Gases);

von *V. Regnault.* *)

Das Oel der holländischen Chemiker ist der Gegenstand der Untersuchung einer großen Anzahl von Chemikern gewesen, und seine Zusammensetzung schien hauptsächlich durch die Analysen des Herrn Dumas vollkommen festgestellt zu seyn. Unterdessen hat Herr Liebig in der letzteren Zeit die nämliche Substanz untersucht und seine Resultate weichen von denen des Hrn. Dumas um etwas weniges ab, dies würde für die meisten Körper von geringem Belang seyn, allein für die Zusammensetzung des Oels ist dieser Unterschied um so wichtiger, da er zu einer Formel führt, die von der gewöhnlich angenommenen verschieden ist. In der Absicht, um diese Frage zu lösen, sind die folgenden Versuche unternommen worden.

Das Oel des ölbildenden Gases, das zu meinen Versuchen diente, war auf die gewöhnliche Weise erhalten worden, indem man gleichzeitig in einen großen Ballon ölbildendes Gas und Chlorgas, beide in feuchtem Zustande, treten ließ.

Das ölbildende Gas wurde durch Erhitzen von 1 Theil Alkohol mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Das

---

*) Ich habe Herrn Regnault, einen der ausgezeichnetsten Eleven der polytechnischen Schule und der Ecole des Mines in Paris, während seines mehrmonatlichen Aufenthaltes in Gießen, veranlaßt, die vorstehende Untersuchung aufzunehmen; einige Versuche, die ich früher gemacht hatte, gaben den Ausgangspunkt dazu ab. Es ist im Interesse der Wissenschaft sehr zu wünschen, daß seine künftige Bestimmung Herrn Regnault der Chemie, zu welcher er ein entschiedenes Talent besitzt, nicht entfremden möge. *J. L.*

Gas ging zuerst durch eine dreihalsige Flasche, die zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt war, sodann durch eine zweite Flasche mit Kalilauge. Durch die Schwefelsäure wurde der Aether und Alkoholdampf, und durch das Kali die schweflige Säure zurückgehalten.

Das Chlorgas wurde vor dem Zusammenbringen mit dem ölbildenden Gas durch Wasser geleitet, um die mit übergehende Chlorwasserstoffsäure davon zu trennen.

Obgleich man nun bei der Vereinigung beider Gase einen Ueberschufs von Chlorgas zu vermeiden suchte, so bemerkte man demungeachtet während dem ganzen Verlauf der Operation die Bildung einer grofsen Menge Chlorwasserstoffsäure, ohne dafs sich dabei Faraday's fester Chlorkohlenstoff erzeugt hätte. Dies scheint zu beweisen, dafs die Bildung von Chlorwasserstoffsäure, welche die des Oels stets begleitet, dem Vorhandenseyn von Aether- oder Alkoholdampf nicht zugeschrieben werden kann.

Das unreine Oel, mit Wasser zusammengebracht und geschüttelt, erhitzte sich stark und veranlafste ein so lebhaftes Aufbrausen, dafs die Flüssigkeit in vollem Kochen zu seyn schien. Das obenaufschwimmende Wasser wurde abgegossen und mehrmals erneuert, das Oel wurde sodann im Wasserbade rectificirt mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und destillirt, wobei sich die Schwefelsäure stark schwärzte.

Nach der Destillation über conc. Schwefelsäure wurde das Oel über trocknes Kalihydrat rectificirt und aufs Neue mit conc. Schwefelsäure destillirt, wobei sie sich nicht mehr schwärzte; nach einer neuen Rectification über Kalihydrat war es etwas trübe, aber durch Schütteln mit einigen Stücken geschmolzenem Chlorcalcium wurde es klar und vollkommen durchsichtig.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Oel wurde der

Analyse unterworfen, und auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt. Die Verbrennung ist mit Schwierigkeiten verbunden, man bedarf dazu einer sehr hohen Temperatur und auf der andern Seite macht die Flüchtigkeit des Kupferchlorürs eine Ueberführung desselben in die Chlorcalciumröhre zu befürchten, wodurch der Wasserstoffgehalt vergrößsert werden würde. Eine dritte, eben so grofse Unannehmlichkeit liegt in der Flüchtigkeit des Oels, wegen welcher man gezwungen ist, das Kupferoxyd gänzlich erkaltet in die Verbrennungsröhre hineinzubringen. Während dem Abkühlen des Kupferoxyds absorbirt es aber, wie man weifs, eine grofse Portion atmosphärischer Feuchtigkeit, wodurch die Wasserstoffbestimmung ebenfalls sehr ungewifs gemacht wird. Es war aber die Bestimmung dieses Elements von Wichtigkeit, indem nur für den Wasserstoff die Angaben der Herren Dumas und Liebig von einander abweichen. Ich habe auf die folgende Weise die angedeuteten Schwierigkeiten zu überwinden gesucht.

Ich benutzte den gewöhnlichen Apparat des Hrn. Liebig, nur wurde die Verbrennungsröhre länger genommen. Die angewandten Röhren hatten eine Länge von 16 — 18 Zoll. Die Flüssigkeit war in Glaskügelchen eingeschlossen, welche man auf den Boden der Röhre, die Spitze offen und abwärts gerichtet, gleiten liefs. Das Kupferoxyd war mit calcinirten Kupferdrehspänen gemengt, um es poröser zu machen. Nach dem Glühen wurde der Tiegel unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten lassen und die Verbrennungsröhre wurde so schnell als möglich damit angefüllt.

Bei der Verbrennung wurde die Röhre bis auf 2 — 3 Zoll von den Glaskügelchen, die durch einen Schirm von Eisenblech vor der Hitze geschützt waren, bis zum starken Rothglühen erhitzt. Eine Länge von etwa 4 Zoll von dem offenen Ende der Röhre an wurde nun so heifs erhalten, dafs sich

kein Wasser condensiren konnte; alles Kupferchlorür, was sich in dem glühenden Theil verflüchtigte, mufste sich an diesem bei weitem weniger heifsen wieder verdichten.

Nachdem die Röhre so vorgerichtet zum Glühen gebracht worden war, liefs man die Flüssigkeit durch eine darübergehaltene glühende Kohle langsam in Dampfgestalt über das Kupferoxyd streichen. Sobald keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war, wurde das ganze hintere Ende zum Rothglühen gebracht. Die Verbrennung war vollkommen, und die zuletzt durch den Kaliapparat streichende Luft besafs durchaus keinen empyreumatischen Geschmack.

Das Chlor wurde auf eine ähnliche Weise bestimmt, nur liefs man das dampfförmige Oel über glühenden Kalk streichen. Nach dieser Operation wurde der Kalk in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das Chlorsilber nach dem vollkommenen Auswaschen geschmolzen.

Es ist bemerkenswerth, dafs in diesem Versuch das sich zersetzende Oel, unter Absatz von Kohle, die Bildung von sehr deutlichen Krystallen von Naphthalin veranlafste.

Zwei Verbrennungen gaben das folgende Resultat:

I.	0,989 Grm. Oel lieferten	0,321 Wasser	u. 0,782	Kohlensäure
II.	0,775 » »	» 0,249	» » 0,592	»

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Wasserstoff	3,61	3,57
Kohlenstoff	21,87	21,12

Auf der andern Seite wurde erhalten von:

I.	0,544 Grm. Oel	1,590	Grm. Chlorsilber
II.	0,375 » »	1,103	» »

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Chlor	72,08	72,56.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Analyse des Herrn Liebig überein.

Da es aber denkbar schien, dafs die zur Analyse angewandte Flüssigkeit trotz den vielfältigen Operationen, denen sie unterworfen worden, vielleicht noch reiner erhalten werden konnte, so wurde sie jetzt aufs Neue und zwar viermal hintereinander und abwechselnd über concentrirte Schwefelsäure und Aetzbaryt destillirt. Bei der ersten Destillation bemerkte man wieder eine Schwärzung und Chlorwasserstoffsäureentwickelung, und die letztere ist bei den weiteren Destillationen über Schwefelsäure nie ausgeblieben.

Das auf diese Art gereinigte Oel des ölbildenden Gases wurde aufs Neue der Analyse unterworfen.

I. 0,554 Grm. lieferten 0,204 Wasser und 0,485 Kohlensäure
II. 0,670 » » 0,243 » » 0,593 »

Es wurde ferner erhalten von

I. 0,527 Grm. . . 1,528 geschmolzenes Chlorsilber
II. 0,461 » . . 1,332 » »

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Wasserstoff	4,09	4,04
Kohlenstoff	24.21	24.48
	I.	II.
Chlor	71,53	71,28

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den Resultaten der Analysen von Hrn. Dumas und der Formel CH_2Cl überein. Die theoretische Zusammensetzung ist darnach:

Wasserstoff	4,03
Kohlenstoff	24,65
Chlor	71,32
	100,00.

Es scheint darnach gewifs zu seyn, dafs die Flüssigkeit, die ich den ersten Analysen unterwarf, unrein gewesen ist,

und es ist wahrscheinlich, daſs es sich mit derjenigen, die Hr. Liebig analysirte, ähnlich verhält; diesem Umstand muſs man die Verschiedenheit seiner Resultate zuschreiben.

Das specifische Gewicht des von mir untersuchten Oels war bei 12° = 1,256. Den Siedpunkt des Oels gibt Hr. Liebig zu 82,4°, Hr. Dumas hingegen zu 85° an. Diese Angaben weichen bemerklich von einander ab. Ich stellte den Versuch in einer weiten, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre an. In dieser Röhre stand das Oel 2 bis 3 Zoll hoch, die Kugel des Thermometers war ganz in die Flüssigkeit eingetaucht und so gestellt, daſs sie die Seitenwände der Röhre nicht berührten. Nachdem man einige Stückchen Metalldrath in das Oel gebracht hatte, wurde es im Wasserbade erhitzt. Ich fand auf diese Art seinen Siedpunkt bei 756^{mm} zu 82,5° C.

Zuletzt, um allen Zweifel hinsichtlich der Reinheit der Substanz zu entfernen, die ich analysirt habe, bestimmte ich das specifische Gewicht ihres Dampfes nach der Methode von Dumas. Ich erhielt folgendes Resultat:

Ueberschuſs des Gewichts des mit Dampf erfüllten Ballons über den mit trockner Luft	480
Temperatur des Dampfes	107° C.
Barometer	756^{mm}
Temperatur der Luft	8,5
Inhalt des Ballons	244 C.C.
Zurückgebliebene Luft	0
Gewicht eines Liters Dampf bei 0° und 760^{mm}	4,5192 Grm.
Specifisches Gewicht des Dampfes	3,478
Die berechnete Dichtigkeit ist	3,45

Wenn nun auch die procentische Zusammensetzung des Oels des ölbildenden Gases nach den letzteren Versuchen auſser allen Zweifel gesetzt ist, so läſst sich dieses nicht auf die Art beziehen, auf welche die Bestandtheile mit einander ver-

einigt sind. Hr. Dumas und mit ihm einige andere Chemiker betrachten das Oel der holländischen Chemiker als eine einfache Verbindung von gleichen Maafstheilen ölbildendem Gas und Chlorgas. Hr. Liebig glaubt im Gegentheil, dafs die Zusammensetzung verwickelter sey.

Gewifs ist es nach der ersteren Ansicht schwer, sich von der Bildung einer so grofsen Menge Chlorwasserstoffsäure bei seiner Entstehung Rechenschaft zu geben. Die Theorie über die Bildung dieses Körpers ist demnach bis jetzt noch nicht genügend entwickelt. Ich habe einige Untersuchungen in der Absicht angestellt, um diesen Punkt aufzuklären, aber sie sind nicht weit genug vorgeschritten, um sie mittheilen zu können, die folgenden dürften demnach nur als Andeutungen zu betrachten seyn.

Wenn man eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol mit dem Oel der holländischen Chemiker mischt, so sieht man nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag entstehen, der sich beständig vermehrt. Wenn man nach einiger Zeit das Gefäfs, worin die Mischung enthalten ist, in die warme Hand nimmt, so sieht man die Flüssigkeit ins Kochen kommen, indem sich eine grofse Menge Gas von entschieden ätherartigem Geruch entwickelt, was mit gelber leuchtender Flamme, deren Saum grün gefärbt ist, verbrennt. Mit dem sogenannten leichten Salzäther hatte diese Substanz die gröfste Aehnlichkeit und sie wurde anfangs in der That dafür genommen. Um die andern Producte kennen zu lernen, die hierbei noch entstehen mufsten, wurde die weingeistige Flüssigkeit und der krystallinische Niederschlag mit aller Sorgfalt untersucht.

Zu diesem Zweck wurde durch Kochen im Wasserbad das nicht zerlegte Oel entfernt, die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt und filtrirt. Der weifse krystallinische Niederschlag wurde auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen. Trocken erhitzt schmolz er, *ohne sich im geringsten zu schwärzen*, zu einer

durchsichtigen klaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer schneeweifsen krystallinischen Masse erstarrte. Diese Masse besafs eine ausnehmend schwache alkalische Reaction, ohne Zweifel, weil sich beim Auswaschen die Bildung einer kleinen Portion kohlensauren Kali's nicht vermeiden liefs. Der Niederschlag war demnach Chlorkalium, vollkommen frei von jeder organisehen Substanz.

Die weingeistige Flüssigkeit, welche noch eine Menge freies Kalihydrat enthielt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, man setzte zuletzt etwas kohlensaures Natron zu, um einen kleinen Säureüberschufs hinwegzunehmen. Das Ganze wurde zur Trockne abgedampft und die trockne Salzmasse mit Alkohol digerirt. Die alkoholische Lösung, welche ausnehmend wenig Substanz enthielt, wurde im Wasserbade concentrirt, zuletzt in ein Uhrglas gegossen, das man unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure so lange stehen liefs, bis dafs alle Flüssigkeit verdunstet war. Bei einer gewissen Concentration bemerkte man die Abscheidung eines dünnen Häutchens, der eigenthümlichen gelbbraunen harzartigen Materie, welche durch Einwirkung des Kali's auf den Alkohol entsteht.

Auf dem Uhrglase blieben einige kleine weifse kubische Krystalle zurück, welche nichts anders als reines Chlorkalium waren, welches bekanntlich nicht ganz unlöslich in Alkohol ist; aufser diesen war nicht das geringste eines fremden Körpers bemerkbar.

Bei der Einwirkung des Kali's auf das Oel der holländischen Chemiker entsteht demnach neben dem Chlorkalium nur ein einziges Product, nämlich die gasförmige Substanz, welche oben erwähnt worden ist. Wenn diese Substanz in der That Chlorwasserstoffsäureäther wäre, so liefse sich nicht erklären, wo der Sauerstoff des Kali's hingekommen ist, welches Chlorkalium gebildet hat; nothwendiger Weise müfste

in diesem Fall ein anderes Product, Essigsäure oder eine ähnliche Verbindung entstehen, aber die sorgfältigste Wiederholung der Versuche gab die Gewifsheit über die Abwesenheit von jeder Substanz, die sich möglicherweise hätte bilden können. Man weifs ferner, dafs der Chlorwasserstoffsäureäther durch Digestion mit Kalihydrat in Alkohol und Chlorkalium zerlegt wird, es waren mithin Gründe genug vorhanden, um vorauszusetzen, dafs das dem Chlorwasserstoffsäureäther so ähnliche Product ein neuer Körper von eigenthümlicher Zusammensetzung sey.

Die weitere Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt.

Ich versuchte diesen Körper zu analysiren, indem ich seinen Dampf über glühendes Kupferoxyd streichen liefs.

Eine Mischung des Oels des ölbildenden Gases mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat liefs man so lange stehen, bis dafs sich der Niederschlag von Chlorkalium nicht mehr zu vermehren schien, was nach 4 Tagen der Fall war. Das Gefäfs wurde sodann in einem Wasserbade erwärmt. Bei 20 bis 25° fing schon eine reichliche Gasentwickelung an. Man liefs das Gas zuerst durch eine mit kaltem Wasser umgebene 2 Fufs lange Röhre in einen kleinen, mit zwei Oeffnungen versehenen Ballon streichen, worin sich der verdichtete Alkohol oder das mit übergegangene Oel sammeln konnte, aus diesem ging der Dampf durch einen Kaliapparat, welcher mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt war. Aller Alkohol und Wasserdampf mufste bei der Schwefelsäure zurückbleiben. Der Apparat mit concentrirter Schwefelsäure war vermittelst einer Kautschukröhre mit einer, an dem einen Ende zu einer langen Spitze ausgezogenen Verbrennungsröhre verbunden, die mit dem andern Ende auf die gewöhnliche Art mit einer Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat in Verbindung gesetzt war.

Die Temperatur, bei welcher die Substanz anfänglich

entwickelt wurde, betrug, wie oben bemerkt, 20 — 25; sobald die Gasentwickelung bei dieser Temperatur nachliefs, nahm man den Kaliapparat and die Chlorcalciumröhre ab und bestimmte die Menge von Kohlensäure und Wasser, welche aufgenommen worden waren. Es wurde ein neuer Kaliapparat und eine ungebrauchte Chlorcalciumröhre vorgelegt und die Gasentwickelung und Verbrennung fortgesetzt; nachdem die Temperatur des Wasserbads auf 40° gestiegen war, wurde die aufgenommene Kohlensäure und das Wasser aufs Neue bestimmt, ein anderer Kali- etc. Apparat vorgelegt, und auf diese Weise sind drei Bestimmungen von Kohlensäure und Wasser erhalten worden.

Die erste Bestimmung gab 0,241 Grm. Wasser und 0,745 Kohlensäure. Dies gibt:

Kohlenstoff 0,205998
Wasserstoff 0,026777

Wenn man diese Zahlen durch die Atomgewichte dieser Elemente dividirt, so erhält man

für den Kohlenstoff 2695
für den Wasserstoff 4291

Diese Zahlen stehen zu einander in dem Verhältnifs = 4:6,36.

Die zweite Bestimmung lieferte 0,90 Kohlensäure und 0,337 Wasser, entsprechend:

Kohlenstoff 0,250793
Wasserstoff 0,037444

Dividirt durch die Atomgewichte erhält man

für den Kohlenstoff 3281
für den Wasserstoff 6000

Diese Zahlen verhalten sich zu einander wie 4 : 7,31.

Die dritte Bestimmung lieferte 0,504 Kohlensäure und 0,202 Wasser, und man findet auf die eben bezeichnete Art, dafs diese Zahlen dem Verhältnifs von 4 Kohlenstoff auf 7,89 Wasserstoff entsprechen.

Man wird bemerken, dafs die Menge des Wasserstoffs im Verlaufe der Verbrennung beständig zugenommen hat, und die Ursache ist leicht davon einzusehen. Das Gas mufs nämlich mit einer um so gröfseren Menge Alkohol- und Oeldampf beladen seyn, je höher die Temperatur war, bei welcher es sich entband, und diese mufste, wie schon bemerkt wurde, um eine gleichförmige und hinreichende Gasentwickelung hervorzubringen, nach und nach gesteigert werden. Ueberdies verdichtet sich in der Schwefelsäure eine gewisse Portion Alkohol- und Oeldampf, man bemerkt, dafs sie sich um so mehr schwärzt, je länger die Operation dauert, und dafs sie zuletzt eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Nach 24stündigem Stehen ist die Säure ganz schwarz und dickflüssiger geworden, zu Ende der ersteren Kohlensäure- und Wasserbestimmung war sie hingegen kaum gelblich gefärbt.

Von der Chlorwasserstoffsäure-Bildung, welche ohne Zweifel durch die Zersetzung von übergehendem Oel durch die concentrirte Schwefelsäure bedingt ist, rührt nun die Zunahme des Wasserstoffs in dem Verlaufe der Analyse her, und man hat natürlich die erste Bestimmung für das richtigste und dem wahren Verhältnifs Kohlenstoff und Wasserstoff am nächsten kommende zu betrachten.

Dieses Verhältnifs beweist aber überzeugend, dafs man es hier nicht mit Chlorwasserstoffsäureäther zu thun hat, denn das Verhältnifs Kohlenstoff und Wasserstoff, welches dieser Körper durch die Verbrennung hätte liefern müssen, ist 4 Kohlenstoff auf 10 Wasserstoff; aber ohngeachtet aller Umstände, die dazu beitragen mufsten, die Wasserstoffmenge zu vergröfsern, sind die gefundenen Zahlen weit unter diesem Verhältnifs gewesen.

Wenn man im Gegentheil das Verhältnifs: 4 Kohlenstoff auf 6 Wasserstoff nimmt, was sich aus der ersten Bestimmung

ergibt, und dazu 2 Chlor hinzufügt, wenn man mit einem Wort der neuen Substanz die Formel $C_2 H_3 Cl$ beilegt, so erklärt sich ihre Bildung anf eine vollkommen befriedigende und einfache Weise. Wenn man in der That von

2 Atomen Oel des ölbildenden Gases = 2 C + 4 H + 2 Cl
1 Atom des neuen Körpers = 2 C + 3 H + Cl abzieht

so bleibt H + Cl =

= 1 At. Chlorwasserstoffsäure, die sich mit dem Kali zu Chlorkalium verbindet.

Um über die Zusammensetzung des neuen Körpers jeden Zweifel zu verbannen, wurde die Analyse desselben mit der gröſsten Sorgfalt wiederholt; das Kupferoxyd, was zur Verbrennung diente, wurde aufs Genaueste auf einen möglichen Chlorgehalt vor seiner Anwendung geprüft, und das Gas aus der Mischung der geistigen Auflösung von Kalihydrat mit dem Oel, nachdem sie 4 Tage gestanden hatte, bei einer sehr niedrigen Temperatur entwickelt. Die Operation wurde sogleich unterbrochen, so wie die Schwefelsäure anfing die geringste Färbung zu zeigen.

Diese Analyse gab 0,123 Wasser und 0,390 Kohlensäure.

Das Kupferoxyd wurde nun in verdünnter reiner Salpetersäure aufgelöst, die Verbrennungsröhre selbst wurde in einige Stücke zerschnitten und mit dieser Säure digerirt. Das Chlor wurde sodann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Da das gewöhnliche Kupfer Spuren von Silber enthält, so wurde der in Salpetersäure unlösliche Rückstand des Kupferoxyds, welcher etwas Chlorsilber enthalten muſste, mit Ammoniak digerirt und das aufgenommene Chlorsilber durch Salpetersäure wieder gefällt. Beide Chlorsilbermengen betrugen geschmolzen zusammen 0,655 Grm., entsprechend 0,161588 Chlor. Es ist mithin im Ganzen erhalten worden:

Chlor	0,161588
Kohlenstoff	0,107838
Wasserstoff	0,013666
	0,283092

Berechnet man diese Zahlen auf 100, so hat man:

Chlor	57,08
Kohlenstoff	38,09
Wasserstoff	4,83
	100

Diese Zahlen stimmen so nahe als man nur erwarten kann mit der Formel C_2H_3Cl überein, man würde nämlich darnach erhalten müssen:

$$
\begin{aligned}
Cl &= 56{,}33 \\
2C &= 38{,}90 \\
3H &= 4{,}77 \\
\hline
&\ \ 100
\end{aligned}
$$

Ich habe noch zu bemerken, dafs die eben angeführte Zersetzung des Oels des ölbildenden Gases durch Kali in Chlorkalium und den neuen ätherartigen Körper von Herrn Prof. Liebig zuerst beobachtet worden ist; er hatte sich ferner überzeugt, dafs die neue Substanz zu einer ausnehmend flüchtigen Flüssigkeit bei — 15 bis — 18° C. verdichtet werden kann, welche einen dem Oel des ölbildenden Gases ähnlichen, aber etwas knoblauchartigen Geruch besitzt, im Weingeist und Aether in jedem Verhältnifs und in geringer Menge im Wasser löslich ist.

Ich habe gesucht, die eben beschriebenen Analysen durch die Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes der Substanz zu controliren, aber alle in dieser Hinsicht angestellten Versuche haben kein Resultat gegeben. *)

---

*) Die jetzt zu beschreibenden Versuche sind in dem Laboratorium der Ecole des Mines unter den Augen des Herrn Berthier angestellt worden.

Die Substanz ist zu flüchtig, als daſs man die Methode des Hrn. Dumas anwenden könnte, dies bestimmte mich, den Apparat des Hrn. Gay-Lussac zu Hülfe zu nehmen.

Der Dampf oder das Gas des neuen Körpers, welcher aus der Mischung bei 30° entbunden wurde, lieſs man zuerst durch eine lange Glasröhre in einen mit Eis umgebenen kleinen Ballon streichen; von da aus wurde es durch einen Kaliapparat geleitet, der mit concentrirter Schwefelsäure, und dann durch einen andern, der mit Kalilauge gefüllt war. Der erstere hatte den Zweck die Weingeistdämpfe, und der andere die Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten, welche letztere durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das mit übergehende Oel des ölbildenden Gases erzeugt wird.

Zuletzt ging das Gas durch eine Röhre mit Chlorcalcium, um es völlig auszutrocknen, durch einen kleinen Ballon, der durch ein Gemenge von Kochsalz und Schnee auf — 13°, und endlich durch einen andern, der durch eine Mischung von Chlorcalcium und Schnee bis auf — 22° erkältet war. Der erstere Ballon hatte den Zweck, die Spuren des noch beigemischten Oels des ölbildenden Gases zu verdichten, und man konnte die Hoffnung hegen, daſs sich in dem letztern die Substanz in ganz reinem Zustande ansammeln würde. Dies war aber nicht der Fall, denn ein groſser Theil derselben blieb unverdichtet, und in dem Füllen der Glaskügelchen ging eine andere gröſse Portion durch die ausnehmend schnelle Verdunstung verloren. Die kleine Quantität Oel, die dem neuen Körper noch beigemischt war, concentrirte sich demnach immer mehr bis zu den Glaskügelchen. Daher kam es denn auch, daſs wenn man die Spitze einer gefüllten Glaskugel unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke bei gewöhnlicher Temperatur abbrach, der gröſste Theil der Flüssigkeit augenblicklich Gaszustand annahm, daſs aber stets eine kleine Menge zurückblieb, die nichts anders als Chlorkohlen-

wasserstoff war. Es konnte demnach kein Versuch auf Genauigkeit Anspruch machen.

Ich habe die Darstellung noch drei verschiedene Male wiederholt, indem ich eins oder das andere an dem Verfahren änderte, um diesen Aether rein in Glaskügelchen zu bringen, aber stets ohne Erfolg.

Wenn man das Gas dieses neuen Chloräthers in einem Eudiometer mit Sauerstoff verpuffen läfst, so überzieht sich das Glas mit einer weifsen Schicht von Quecksilberchlorür, und es entsteht eine gewisse Menge freier Chlorwasserstoffsäure, gleichviel welches Verhältnifs Sauerstoffgas angewendet wird. Dieser Weg kann deshalb nur dazu benutzt werden, um das Volumen des Kohlenstoffs zu finden, das in einem Volumen der Substanz enthalten ist. Ich lasse die Zahlen von zwei Versuchen folgen:

I. Volumen des Gases bei 12° und 744^{mm} . . 34 Vol.
Volumen des Sauerstoffgases . . . . . . 166 »

Nach der Detonation wurde das zurückgebliebene Gas mit Quecksilber geschüttelt, man liefs es 4 Stunden unter zuweiligem Umschütteln stehen und brachte nachher einige Tropfen Flüssigkeit in die Röhre, um das nichtcondensirte chlorwasserstoffsaure Gas zu verdichten.

Das Volumen des feuchten Gases war nun 147 Vol., entsprechend 144 Vol. völlig trocknem Gas. Nachdem nun die Kohlensäure mit Kalilauge hinweggenommen worden war, blieben bei 14° und 740^{mm} 82,5 Vol. feuchtes, oder bei 12° und 744^{mm} 80,7 Vol. trocknes unverzehrtes Sauerstoffgas.

Zieht man diese 80,7 von 144 ab, so bleibt für erzeugte Kohlensäure 64,1 Vol. *)

Auf eine ähnliche Art wurde in einem zweiten Versuch auf 38 Vol. des neuen Aetherdampfes 73,7 Vol. Kohlensäure erhalten.

*) vielmehr 63,3. D. R

Aus diesen beiden Bestimmungen geht genügend hervor, dafs 1 Vol. dieses Aetherdampfes 2 Vol. Kohlensäuregas hervorbringt, und dafs mithin 1 Vol. desselben 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthält. Wenn man von dieser Thatsache ausgeht, so mufs 1 Vol. der Substanz ferner $^3/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Chlorgas das Ganze verdichtet auf 1 Volumen enthalten. Wenn man darnach das specifische Gewicht seines Dampfes berechnet, so erhält man die Zahl 2,166.

Das Kalium hat bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie keine Wirkung auf die gasförmige Substanz; in der Wärme, schon bei schwachem Erhitzen, wird das Kalium glühend, es scheidet sich Kohle, und wie es scheint auch etwas Naphthalin aus. *)

Läfst man einige Tausend electrische Funken in einem Eudiometer durch den Dampf der Substanz schlagen, so erleidet er nicht die geringste Zersetzung.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergibt sich, dafs das in Weingeist aufgelöste Kalihydrat das Oel des ölbildenden Gases in Chlorkalium und in einen neuen Chloräther zerlegt.

Dafs das Oel des ölbildendenden Gases bei dieser Zersetzung die Hälfte seines Chlorgehaltes und eine zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure entsprechende Menge Wasserstoff abgibt.

Es mufs daraus gefolgert werden, dafs in dem Oel des ölbildenden Gases das Chlor auf zweierlei von einander sehr

*) Beim Erwärmen von Kalium in flüssigem Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases) entwickelt sich neben Wasserstoffgas ein anderer gasförmiger Körper, den man für ölbildendes Gas nahm, weil er mit Chlorgas gemengt nach und nach verschwand, es ist aber nichts anderes als die neue ätherartige Substanz, die hierbei gebildet wird, und das Verschwinden mit Chlorgas ist eine Täuschung, insofern blofses Schütteln mit Wasser den nämlichen Erfolg hervorbringt; die Wirkung des Kaliums ist demnach der des Kali's vollkommen analog.

D. R.

verschiedene Weise vorhanden ist, und dafs mithin die Ansicht von Herrn Dumas, wonach es eine einfache Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gase wäre, nicht richtig seyn kann.

Ueber die Weinchlorwasserstoffsäure;

von *F. Schoedler.*

Unter diesem Namen beschreibt Hayes eine von ihm neu entdeckte Säure, welche er jedoch weder von ihrer Verbindung mit Kalk isolirt dargestellt, noch einer Analyse unterworfen hat.

Diese *Weinchlorwasserstoffsäure* soll sich bilden, wenn Chlorgas in Alkohol geleitet wird. Der hierbei gebildete schwere Salzäther wird abgeschieden, die saure Flüssigkeit mit *Kalkmilch* gesättigt und zur Krystallisation gebracht. *Weinchlorwasserstoffsaurer Kalk* soll sich dann als Salzhaut und in Krystallen ausscheiden. — Auf eine andere Weise werde dieses Kalksalz erhalten, wenn *chlorigsaure Kalkerde* mit gleichem Gewichte *Alkohol* behandelt wird. Es gelang nicht nach der erstern Angabe diese Verbindung darzustellen. Sobald dem mit Chlor gesättigten Alkohol Kalkmilch zugesetzt wurde, und die Flüssigkeit anfing ihre sauren Eigenschaften zu verlieren, so färbte sich diese braun, beim Verdampfen fast schwarz, und beim Erhalten zeigte sich nur Chlorcalcium herauskrystallisirt, ohne dafs sich je ein Salzhäutchen bildete.

Die bei diesem Versuche entstandene schwarze Färbung schien anzudeuten, dafs durch die ätzenden Eigenschaften des Kalkhydrats eine Zerstörung vor sich gegangen sey. Zur Vermeidung dieses Umstandes wurde *kohlensaurer Kalk* zur Sättigung des chlorhaltigen Alkohols verwendet. Die Flüssigkeit

blieb farblos oder blos gelblich, entwickelte beim Verdampfen scharfe, die Augen heftig reizende Dämpfe, ohne daſs sich dabei eine Krystallhaut bildete. Beim Erkalten war *Chlorcalcium* krystallisirt.

Es wurde nun die andere Methode gewählt, frischer *Chlorkalk* bereitet, und diesem etwa sein anderthalbfaches Volumen Alkohol von 30° (Beck) zugesetzt. Es erfolgte nun eine so starke Reaction dieser Körper aufeinander, daſs, ohngeachtet der sie enthaltende Ballon mit Eiswasser umgeben war, die Mischung ins Kochen gerieth. Es entwickelten sich Salzätherdämpfe (oder Chloral?!), welche die Augen reizten. Nach dem Erkalten war das Ganze zu einer Masse von feinen Krystallnadeln erstarrt. Diese wurde mit warmem Wasser ausgezogen, die erhaltene Lösung filtrirt und abgedampft. Bei zunehmender Concentration bildete sich eine Krystallhaut, welche sich immer schnell erneuerte, so oft sie abgenommen wurde.

Aus der kaltgewordenen Flüssigkeit war am andern Tage eine ziemliche Menge feiner Krystallnadeln angeschossen, die strahlenförmig zusammengehäuft seidenartig glänzten. Durch Umkrystallisiren wurden derbere Krystalle in fast rectangulären Spieſsen erhalten.

Dieses Salz war von scharf saurem, hintennach etwas bitterlichem Geschmack. Es lieſs sich leicht trocknen und wurde an der Luft nicht feucht. Auf Platinblech erhitzt verlor es zuerst einen Antheil Krystallwasser, das in Dämpfen wegging, sodann färbte es sich grau, später schwarz. Bei heftigem Glühen blieb unter Entwickelung einiger Dämpfe etwas Kohle und Chlorcalcium auf dem Platin zurück. Das von den abgenommenen Krystallhäutchen gewonnene Salz verhielt sich ganz ähnlich. Es konnte nicht zum Krystallisiren aus der concentrirten Lösung gebracht werden. — Beide Salze sind in kaltem und warmem Alkohol und Wasser leicht löslich.

Ihre Lösungen verhalten sich gegen *Reagentien* wie die von Hayes dargestellten Salze. Mit salpetersaurem *Silberoxyd*, *Bleioxyd* und *Quecksilberoxydul* entstehen bedeutende Niederschläge oder weifse Trübungen.

Kupfersalze und Chlorbaryumlösung werden von ihnen nicht getrübt.

Nach Hayes soll zwar die Lösung des *in Krystallen* erhaltenen Salzes mit *salpetersaurem* Blei nicht getrübt werden. Bei diesen Versuchen entstand jedoch immer ein, wenn auch minder bedeutender, Niederschlag. Es ist kein Grund vorhanden, dafs derselbe nicht entstehen sollte, wenn *Silberlösung* die Anwesenheit des Chlors einmal angezeigt hat.

Von beiden Salzen wurden nun wässerige Auflösungen gemacht, und diesen *kohlensaure Kalilösung* zugesetzt. Es entstand ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welchen man entfernte. Die Lösung der Salze, welche nun als Base auch Kali enthielt, wurde hierauf zur Trockne verdampft, und das erhaltene weifse Pulver mit 95procentigem Alkohol behandelt. Es blieb Chlorcalcium ungelöst zurück. Die alkoholische Lösung wurde bis fast zur Trockne verdampft und erkalten lassen. Sie krystallisirte nun in feinen Blättchen und Sternchen. Wurden hiezu einige Tropfen etwas verdünnter Schwefelsäure gesetzt, so entwickelte sich jedesmal ein intensiver Geruch nach *Essigsäure*, ganz ähnlich dem, welcher bei einem Gegenversuch zu bemerken war, wo *essigsaures Kali* mit Schwefelsäure übergossen wurde.

Aus diesem Versuche schien hervorzugehen, dafs die oben erhaltenen Krystalle ein Doppelsalz seyn möchten von *Chlorcalcium* und *essigsaurem Kalk*.

Dieser Annahme zufolge wurden Auflösungen von reinem *Chlorcalcium* und *essigsaurem Kali* vermischt, und verdampft bis zur Entstehung eines Krystallhäutchens. Aus der erkalteten Lauge war am andern Tage ein Salz herauskrystallisirt von

ganz denselben äufsern Merkmalen wie jenes, welches erhalten wurde, wenn Chlorkalk mit Alkohol digerirt wurde. *)

Auf dem Platinblech verhielt es sich jenem gleich. Wurde es mit Alkohol behandelt, so blieb *Chlorcalcium* zurück, und der wieder zur Trockne gebrachte *essigsaure Kalk* entwickelte mit einigen Tropfen Schwefelsäure den charakteristischen Essigsäure-Geruch, der auch oben bemerkt wurde.

Man kann demnach als gewifs annehmen, dafs bei den von Hayes angegebenen Methoden, den Alkohol mit Chlor zusammenzubringen, sich nicht sowohl eine *Weinchlorwasserstoffsäure* bildet, sondern dafs auf Kosten der Bestandtheile des Alkohols *Essigsäure* entsteht, welche mit dem Chlorcalcium das beschriebene Doppelsalz eingeht.

Einige Beobachtungen bei Bereitung des flüchtigen Senföls;

von *Hesse*,
der Zeit Verwalter der Sachsischen Apotheke in Karlsruhe.

(Briefauszug.)

Das ätherische Senföl hat Herr Medicinalrath Kölreuter dahier neulich verschrieben, äufserlich gegen schweres Hören anzuwenden. Ich habe bei der Bereitung desselben eine Erfahrung gemacht, die sich, wie mir dünkt, der anreiht, welche Sie kürzlich bei der Bereitung des Aq. Amygdalarum machten, nämlich dafs man, um ätherisches Oel zu erhalten, *nicht sogleich*, selbst bei Gegenwart von Wasser, Wärme anwenden darf, sondern bevor man den gestofsenen Saamen dest[illegible], [illegible] längere Zeit mit kaltem Wasser

*) S. diese Annalen Bd. XII. S. 220 – 221.

maceriren muſs. Ich erlaube mir hier etwas ausführlich über die Sache zu reden.

Ich wollte nämlich das Oel schnell bereiten, und dachte es auf die Weise, wie man das Kamillenöl gewinnt, im Beindorfischen Apparat darzustellen; ich lieſs deshalb durch 6 Pfund frisch gestoſsenen schwarzen Senfsaamen den kochenden Wasserdampf streichen, erhielt aber zu meinem Erstaunen nicht eine Spur von ätherischem Oel, und nur ein schwach fade riechendes Wasser. Es fielen mir gleich Ihre Erfahrungen beim Bittermandelwasser bei; ich nahm den Senf heraus, nachdem er ungefähr ½ Stunde eingesessen war, übergoſs ihn mit kaltem Wasser, und lieſs ihn mehrere Stunden kalt stehen. Es wollte sich aber kein Senfgeruch mehr entwickeln, und als man ihn hernach in der Blase destillirte, konnte auch nur ein widerlich riechendes Wasser erhalten werden! Die Bildung von ätherischem Oel war also durch die gleich anfangs rasch angewendete Wärme verhindert worden. Das Oel, von welchem ich Ihnen eine Probe beilege, stellte ich hierauf dar durch Maceriren von gestoſsenem schwarzen Senf mit kaltem Wasser über Nacht, und rasches Destilliren in der Blase. *) Schon nach Verlauf von einer halben Stunde entwickelte sich ein starker Senfgeruch und den andern Morgen war er so stark, daſs einem sogleich die Thränen in die Augen kamen.

Die öftern Beschwerden über schlechten Senf möchten daher wohl auch darin ihren Grund haben, daſs man zum Anmachen desselben die Flüssigkeiten *zu heiſs anwendet*, und dadurch gerade die Bildung des flüchtigen scharfen Oels verhindert; mir wurde auch schon über Senf geklagt, welcher erst den Tag vorher gestoſsen wurde.

*) Ich erhielt aus 6 Pfund Saamen gegen 6 Drachmen.

Ueber den Milchsaft der Feigenbäume, Viscin und Cautschuk;

von *Nees von Esenbeck* und *Clamor Marquart*.

§. 1.

Vor zehn Jahren theilte Nees v. Esenbeck eine Untersuchung des Milchsaftes von einem kleinen Bäumchen der Ficus elastica aus dem Königl. bot. Garten der hiesigen Universität mit *). Seitdem ist jenes Stämmchen zu einem ansehnlichen Baume geworden, and wir fanden uns zu einer neuen Untersuchung der harzigen Säfte desselben um so mehr veranlafst, da wir dadurch eine Verschiedenheit oder Uebereinstimmung mit dem sogenannten Lackharz, welches verschiedenen Bäumen zugeschrieben wird, zu finden hoffen durften, wie sich denn auch die erstere ergab. Aufserdem ist eine solche Untersuchung in pflanzenphysiologischer Hinsicht nicht unwichtig, da sich mancherlei Vermuthungen über den Inhalt der eigenen Gefäfse (vasa propria) und über die Entstehung des Cautschuks anknüpfen lassen.

§. 2.

Beim Abschneiden der jungen grünen Zweige der *Ficus elastica* quoll reichlicher Saft, und zwar mehr aus den holzigen Theilen als der Rinde hervor. Er war milchartig, weifs, geschmack- und geruchlos, und zeigte sich unter dem Microscope als aus lauter runden regelmäfsigen Kügelchen bestehend. Ein Theil desselben wurde in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt und trocknete zu einer weichen, klebrigen, schmutzig grauen, pflasterartigen Masse ein. Der andere Theil des gewonnenen Saftes wurde mit Weingeist von 84

*) Buchn. Repert. f. d. Pharmac. Bd. 22.

Proc. vermischt und einige Tage digerirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit liefs nach dem Verdunsten des Weingeistes ein klebriges, fast farbloses, durchsichtiges Weichharz zurück, welches sich in Aether löste, mit Hinterlassung einer unbedeutenden Menge eines schwach bräunlich gefärbten Extractivstoffs, dessen wässerige Lösung von *Eisenchlorid* nicht verändert wurde, während *Bleizucker* sie reichlich blafsgelb und *salpetersaures Silber* schwarz fällte.

Die weingeistige Lösung des Weichharzes war ungefärbt und wurde mit weingeistiger *Bleizuckerlösung* weifs — und mit einer solchen von *essigsaurem Kupfer* blafsgrünlichweifs gefällt.

Der vom Weingeist nichtgelöste Rückstand des Saftes wurde mit destillirtem Wasser ausgezogen, welches ein fast farbloses Gummi aufgenommen hatte, dessen Lösung durch Alkohol und durch essigsaures Blei vollständig gefällt wurde.

Was auch vom Wasser ungelöst blieb, wurde mit Schwefeläther digerirt, welcher daraus ein ganz weifses, in lange Fäden ziehbares, dem Vogelleim ähnliches Weichharz aufnahm, welches in Alkohol unlöslich war. Wir bezeichnen dieses Harz mit dem Namen *Klebharz (Viscin)* *) und bemerken nur, dafs die unter diesem Namen von Macaire **) beschriebene Substanz sehr wahrscheinlich noch Wachs enthielt.

Die jetzt noch übrigbleibende pulverige hellbräunliche

---

*) Schon Kerr bemerkt in seiner Abhandlung über die Gewinnung des Lacks in Indien, dafs die Feigenbäume ein klebriges Harz enthalten, welches zu Vogelleim benutzt wird. (Phil. Transact. 1781.)

**) Vergl. Mémoires de la soc. de Physique de Genève Tom VI. sur la Viscin etc. Es ist sehr zu bedauern, dafs Hr. Macaire die Arbeit von Virey im Journ. d. Pharmac. Bd. XII. p. 256. über denselben ausgeschwitzten Stoff aus der Atractylis gummifera nicht gekannt zu haben scheint. Vergl. über diesen Gegenstand auch Annalen der Pharmacie Bd. XII. H. 3. S. 261. u. Geig. Magaz. Bd. 24. S. 1 u. 23.

Masse löste sich theilweise in Salzsäure, und wurde von concentrirter Schwefelsäure wenig gefärbt. Kochender Alkohol löste einen Theil derselben auf und liefs das Gelöste beim Erkalten in ganz weifsen Wolken fallen. Die Masse schmolz nicht und verkohlte unter Verbreitung eines gemischten Geruchs nach verbrennendem Obst und Wachs. Nach vollständiger Einäscherung blieb dem Gewichte nach ein Fünftel einer weifsen Asche zurück, die mit Wasser befeuchtet nicht alkalisch reagirte, und in Salzsäure sich leicht mit schwachem Brausen löste. Die Auflösung wurde durch Ammoniak nicht gefällt, die gesättigte Flüssigkeit aber durch Oxalsäure und kohlensaures Kali weifs niedergeschlagen, daher wir das Ganze als ein Gemisch eines organischsauren Kalksalzes mit Wachs betrachten.

Wurden die jungen Zweige des Baumes durch *leichte Queerschnitte in die Rinde* verwundet, so gaben sie einen Milchsaft, der sich dem eben untersuchten ganz gleich verhielt.

§. 3.

Aus den Einschnitten des Stammes aber trat ein Milchsaft hervor, der viel dickflüssiger war und schnell zu einer Substanz eintrocknete, die alle physischen Eigenschaften des Cautschuk besafs. Dieser Saft aus der Rinde *) des Stammes durch Queerschnitte erhalten, wurde *unmittelbar wie er hervorquoll* in Schwefeläther gebracht. Da während dem Sammeln des Saftes ein Theil des Aethers im warmen Gewächshause verdunstete, so bildete sich eine syrupartige, dicke, durchscheinende, farblose Flüssigkeit, die mit mehr Schwefeläther verdünnt klar wurde und einen Bodensatz bildete. Die Lösung gab nach dem Verdunsten einen weifsen Rückstand,

*) Der Saft quillt nur aus der innern Rinde, die äufsere grüne enthält keinen Milchsaft.



der aus zarten, vielfach verflochtenen, sehr elastischen und nicht klebrigen Fäden bestand, auf welchem ein weifser pulverförmiger Körper locker aufsafs. Durch Kochen des ganzen Rückstandes mit Weingeist wurde die pulverförmige Substanz gelöst. Nach dem Erkalten schied sich nur ein kleiner Theil der weifsen Substanz aus. Die verdunstete Flüssigkeit gab diese mit Spuren des gelblichen Weichharzes, welches durch Lösen in schwachem Weingeist entfernt wurde. Durch Kochen löste sich die Substanz leicht in Weingeist und schied sich nach dem Erkalten nur zum Theil wieder aus. In concentrirter Schwefelsäure wurde dieselbe allmählig roth gefärbt, aber nicht gelöst. Aetzammoniak veränderte dieselbe nicht. Die weingeistige Lösung gab mit Bleizucker einen sehr schwachen Niederschlag; essigsaures Kupfer brachte keine Veränderung hervor. — Bei gelindem Erwärmen wurde die Substanz weich und verbreitete einen dem gelben Wachs ähnlichen Geruch. Wir halten sie demnach für eine eigenthümliche Art des vegetabilischen Wachses, da wir wegen der sehr geringen Menge keine weitere Untersuchung damit vornehmen konnten.

Derjenige Antheil des Saftes, den der Aether nicht gelöst hatte, wurde mit 86procentigem Weingeist digerirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein Rückstand, der aus einem gelblichen Weichharze mit etwas anhängendem pulverigen Wachse und schwachen Spuren eines Extractivstoffes bestand. Was nach der Behandlung mit Weingeist noch zurückgeblieben war, wurde mit Wasser digerirt, welches daraus in reichlicher Menge Gummi aufnahm. Jetzt war noch ein bräunlicher Rückstand übrig, der mit verdünnter Salzsäure und oxalsaurem Ammoniak behandelt, Spuren von einem Kalksalze anzeigte.

Einige Tropfen des frischen Milchsaftes aus dem Stamme wurden in Aetzkalilösung gebracht, wodurch augenblicklich

eine schwefelgelbe Färbung eintrat, die nachher wieder verschwand. Diese Mischung wurde durch Wasser nicht klar, sondern blieb milchig und wurde röthlich; auch durch Erhitzen veränderte sie sich nicht.

Wurde der eingetrocknete Saft der *Zweige* mit Aetzkalilauge übergossen und digerirt, so färbte sich die Flüssigkeit schon in gewöhnlicher Temperatur. Beim Erwärmen löste er sich bis auf einen Rückstand, der nach dem Abwaschen mit Wasser hinsichtlich seiner Elasticität dem Cautschuk ähnlich, aber in Aether leichter löslich war. Das aus dem Safte des *Stammes* durch Eintrocknen desselben erhaltene Cautschuk veränderte sich in Aetzkalilauge nicht.

In Schwefeläther quoll unser Cautschuk bedeutend auf und löste sich darin in geringer Menge. Der ungelöste Antheil war Cautschuk, dessen Elasticität sich noch vermehrt zu haben schien. Der Aether hinterließs eine weiſse Masse, die sich ebenfalls wie Cautschuk verhielt.

Wurde dieses weiſse Cautschuk und jenes in Aether lösliche Weichharz (Viscin) jedes für sich mit Schwefelsäure übergossen, so färbte sich die Schwefelsäure über letzterm gleich bräunlich, während die über dem Cautschuk stehende erst nach mehrern Tagen schwach röthlich-braun gefärbt wurde.

Kalter Weingeist nahm aus dem (fertigen) Cautschuk des Ficus-Stammes etwas Weichharz auf; kochender Weingeist entzog ihm Spuren von Wachs und das damit digerirte Wasser enthielt Gummi.

§. 4.

In den *grünen Zweigen* der *Ficus elastica* ist also ein eigenthümlicher Milchsaft enthalten, der aus Harz, Viscin, Wachs, Gummi, Extractivstoff und einem Kalksalze besteht. In dem *Milchsafte des Stammes,* der als flüssiges Cautschuk

zu betrachten ist, finden sich von diesen Bestandtheilen das Harz, Gummi und vegetabilisches Wachs, nebst etwas Extractivstoff und einem Kalksalze. Statt des Viscins ist hier Cautschuk vorhanden. Da das Wachs jetzt mit dem Cautschuk durch den Aether ausgezogen wurde, und bei dem Verdunsten sich später als das schwerlösliche Cautschuk ausschied, so möchten wir auch in dem oben erhaltenen Viscin noch einen geringen Wachsgehalt annehmen.

Durch die Einwirkung der Luft geht in dem Safte des Stammes während des Austrocknens an der Luft eine Art von Gerinnungsprocefs vor sich und der ganze Saft wird zu Cautschuk, aus dem jetzt nur noch etwas Wachs, Harz und Gummi zu trennen ist, welche Stoffe hier nicht ganz vollständig in den neu gebildeten chemischen Bestandtheil (das Cautschuk) eingegangen zu seyn scheinen. In dem noch flüssigen Cautschuk sind diese Stoffe leichter löslich als nach dem Austrocknen, wo sie von dem Cautschuk eingehüllt sind. Je weniger von diesen Stoffen in dem flüssigen Cautschuk vorhanden, desto besser und reiner wird es nach dem Eintrocknen ausfallen, und dieser Procefs geht sehr schnell von statten, so dafs selbst in unsern Gewächshäusern nur einige Stunden für den herausgetretenen Saft nöthig sind.

Bei den Milchsäften der Feigenbäume scheint uns der Uebergang des Viscins in Cautschuk durch den Lebensprocefs der Pflanze augenscheinlich. Ob dies auch bei andern cautschukhaltigen Säften der Fall ist, müssen fernere Versuche entscheiden. Viscin findet sich auch nach unsern Versuchen in vielen Arten der Gattung Ficus, aber es wird nur in einzelnen Arten zu Cautschuk ausgebildet. — Sehr wahrscheinlich ist das *cautschukähnliche* Harz in der *Euphorbia helioscopia,* von Ohlenschlager gefunden, und das in manchen andern Milchsäften von den Autoren angegebene, unser Viscin, welches

denn vielleicht überall mit der Bildung des Cautschuks in Verbindung steht.

Bei einem zum Vergleich mit dem im Handel vorkommenden Cautschuk angestellten Versuch ergab sich, daſs der Weingeist von 85 Procent nur leichte Spuren eines braunen Harzes aufnahm; durch Wasser wurde kein Gummi ausgezogen, und der Aether löste ein Cautschuk in geringer Menge, das nach dem Verdunsten dem unsrigen ganz ähnlich in langen elastischen Fäden erschien.

Dieses verschiedene Verhalten mag wohl darin seinen Grund haben, daſs unser käufliches Cautschuk nicht von Ficus elastica, sondern sehr wahrscheinlich von Siphonia elastica, aus der Familie der Euphorbiaceen, bereitet wird. In dem Saft dieses Baums wird Eiweiſsstoff angegeben, wodurch die oben erwähnte Abwesenheit des Gummi zu erklären ist.

Nachtrag.

Da es mir von Wichtigkeit schien, zu erfahren, in welchen Gefäſsen des Feigenbaums der von uns untersuchte Milchsaft enthalten war, so wandte ich mich mit dieser Frage an meinen verehrten Freund, den Herrn Professor Schulz in Berlin, der sich in der neuern Zeit so viele Verdienste um die Pflanzenanatomie erworben, indem ich ihm die Resultate der obigen Analyse mittheilte. Die Antwort fiel dahin aus, »daſs die Feigenbäume keine Harzgänge besitzen und daſs der untersuchte Milchsaft also als den Lebenssaft-Gefäſsen (vasa laticis) angehörig zu betrachten sey.« Dadurch scheint mir unsere Untersuchung in physiologischer Hinsicht noch an Interesse gewonnen zu haben, und man darf wohl im Allgemeinen das Cautschuk für den an der Luft geronnenen Lebenssaft (oder den Inhalt der vasa laticis) halten. — In sehr

vielen Pflanzen aber wird das *Viscin*, wie in der Gattung Ficus, oder auch ein anderer noch unbekannter Bestandtheil seine Stelle vertreten.

Bonn, im März 1835.

N. v. E.

Organisch-chemische Untersuchungen über das Zimmtöl, die Hippursäure und die Fettsäure;

von *J. Dumas* und *E. Peligot.* *)

Die aufserordentliche Wichtigkeit, welche die Handel treibenhen Nationen früherhin auf den ausschliefslichen Anbau des Zimmt's legten, hätte schon früher die Forschungen der Chemie auf diesen Gegenstand lenken sollen. Dennoch sind unsere Kenntnisse dieser kostbaren Rinde noch sehr beschränkt, sowohl hinsichtlich deren Zusammensetzung, als der Natur der aromatischen Substanz, welcher sie ihre vorzüglichen Eigenschaften verdankt.

Man findet im Handel verschiedene Qualitäten von Zimmt und 2 Varietäten von Zimmtöl. Letztere sind das ceylonsche und chinesische Zimmtöl, welche beide durch Destillation erhalten werden. Aufserdem weifs man, dafs die Wurzel des Zimmtbaums Campher oder ein dessen Geruch besitzendes Oel gibt; dafs die Blätter ein nach Zimmt riechendes Oel und die Früchte ein gleichfalls riechendes Oel geben. Endlich hat man schon vor langer Zeit die Beobachtung gemacht, dafs sowohl das Zimmtwasser, als das Oel Krystalle absetzen, welche man für Benzoësäure hielt.

Diese verschiedenen Kenntnisse schienen anzuzeigen, dafs

*) Eine vorläufige Notiz von dieser Abhandlung s. Bd. XIII. S. 76. dieser Annalen. D. R.

in dem Zimmt eine Substanz enthalten sey, welche einerseits mit dem Campher und anderseits mit dem Radical der Benzoësäure in Beziehung stehe; wir hielten demnach ein gründliches Studium der Producte des Zimmts nicht für unwichtig, da die beiden angedeuteten Körper bei dem gegenwärtigen Zustand der organischen Chemie von grofsem Interesse sind.

Der Handel liefert uns, wie oben angegeben, 2 leicht zu unterscheidende Sorten Zimmtöl. Das chinesische Zimmtöl besitzt eine braungelbe röthliche Farbe und einen unangenehmen wanzenartigen Geruch; es kostet 30 — 40 Francs pr. Pfund. Das ceylon'sche Zimmtöl besitzt einen angenehmen süfsen Geruch. Wir erhalten es unter dem Siegel der ostindischen Compagnie; es ist bei weitem geschätzter, als das vorhergehende, und wird zu 30 — 40 Francs pr. Unze verkauft. Der hohe Preis sollte eine Bürgschaft für dessen Güte seyn; allein dennoch enthält es etwas fremde Materie, wenn der Vergleich, welchen wir mit selbst dargestelltem Oel machten, eine Meinung aufzustellen erlaubt.

Da wir keineswegs uns auf die Reinheit der im Handel zu erhaltenden Oele verlassen konnten, waren wir gezwungen uns diese Körper durch Destillation der Rinde selbst darzustellen. Unglücklicherweise begegneten wir bei dieser Arbeit neuen Schwierigkeiten. Man erhält nämlich so wenig Oel, dafs es im günstigsten Falle nicht weniger als 80 — 100 Francs die Unze kostet. Wir wurden daher gegen unsern Wunsch, ein sehr detaillirtes Studium desselben zu machen, gezwungen uns einzuschränken, um so mehr, da wir aus verschiedenen der Destillation unterworfenen Quantitäten Zimmtrinde oft so zu sagen nichts erhielten.

Zur Darstellung des reinen Oels mufs man die vorzüglichste Sorte chinesischen Zimmts wählen, ihn zerstofsen, 12 Stunden lang in Salzwasser liegen lassen und dann über freiem Feuer rasch destilliren. Man erhält ein milchiges Wasser,

aus welchem sich das Oel absetzt. Man kann es für rein ansehen, wenn es mit Chlorcalcium behandelt worden ist. *)

Läfst man es unter Wasser an der Luft stehen, so erfüllt sich letzteres nach einiger Zeit mit nadelförmigen oder blättrigen, ziemlich grofsen Krystallen, auf welche wir später zurückkommen werden. Hinsichtlich der Wirkung, welche die concentrirte Salpetersäure auf das Zimmtöl äufsert, nähert es sich sehr dem Campher; es wird fast augenblicklich damit fest und bildet ein wahres krystallinisches Salz, in welchem das Oel die Rolle der Basis spielt. Das im Handel vorkommende Oel, sowohl das chinesische als das ceylon'sche, zeigt diese charakteristische Erscheinung nur unvollkommen. Die Krystallisation tritt erst nach einem Tage oder wenigstens erst nach 8—10 Stunden ein, und während das Product des reinen Oels eine harte, zerreibliche, ungefärbte Masse darstellt, ist das des im Handel vorkommenden Oels stets butterartig und die Krystalle sind darin mit einer stark gefärbten öligen Substanz umgeben, deren Natur uns noch unbekannt ist.

Das Zimmtöl verbindet sich mit trocknem Chlorwasserstoffsäuregas und das reine Oel färbt sich dabei dunkelgrün, was eine Zersetzung anzudeuten scheint, welche die Salpetersäure nicht hervorbringt.

Es verbindet sich mit Ammoniak vollkommen zu einem krystallinischen luftbeständigen Product. Es ist ohne Zweifel bemerkenswerth, dafs das Zimmtöl sich gleich gut sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet und mit denselben wohlcharakterisirte Verbindungen darstellt.

Sauerstoffgas, besonders feuchtes, wird schnell von dem Zimmtöl absorbirt unter Bildung einer neuen Säure, welche wir Zimmtsäure nennen wollen. Es bildet sich gleichzeitig

*) Hätten die Herrn Verfasser das Oel durch Destillation mittelst Dampf zu erhalten gesucht, so hätten sie wahrscheinlich mit Leichtigkeit mehr erhalten. (Vergl. Geiger's Handbuch der Pharmacie ersten Bandes 4te Aufl. S. 170.) D. R.

kein anderes Product. Es ist dieselbe Säure, welche sich aus dem alten Oel oder in dem Zimmtwasser abscheidet, wenn man letzteres an die Luft setzt.

Behandelt man das Zimmtöl mit heifser Salpetersäure, so entwickelt sich bald ein starker Geruch nach bittern Mandeln und man findet nach beendigter Einwirkung im Rückstande eine grofse Quantität Benzoësäure. Da die Zimmtsäure und die Benzoësäure einander sehr ähnlich sind, so unterwarfen wir die also gebildete Benzoësäure einem aufmerksamen Studium, ehe wir uns über ihre Natur aussprachen.

Kocht man die Zimmtsäure mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk, so bildet sich gleichfalls eine grofse Menge Benzoësäure oder vielmehr benzoësaurer Kalk, dessen Bildung gleichfalls erst nach der aufmerksamsten Untersuchung für bestimmt angenommen wurde.

Erhitzt man das Zimmtöl mit einer wässerigen Kalilösung, so scheint keine Veränderung damit vorzugehen, aufser dafs die kleine Quantität Zimmtsäure, welche es fast immer enthält, gesättigt wird; erhitzt man es aber mit Kalihydrat, so erhält man eine grofse Menge reines Wasserstoffgas und es bildet sich ein Salz, welches zimmtsaures Kali zu seyn scheint.

Die Wirkung des Chlors auf das Zimmtöl zeigt höchst interessante Erscheinungen: es bildet sich bei der ersten Einwirkung desselben ein flüssiges Chlorür, welches dem Chlorbenzoyl zu entsprechen scheint; wenn aber die Einwirkung beendigt wird, so erhält man eine krystallinische, sehr beständige Substanz, welche sich in ihrer Constitution dem Chloral nähert.

Diese verschiedenen Erscheinungen lassen das Zimmtöl unter zwei Gesichtspunkten betrachten, welche sich in dem Maafse deutlicher entwickeln werden, als wir in das Detail der Untersuchung eingehen werden.

Es verhält sich in der That in vielen seinen Reactionen wie ein dem Bittermandelöl analoger Körper; wir haben es

wegen seiner grofsen Aehnlichkeit mit demselben Cinnamylwasserstoff genannt.

Während aber der Benzoylwasserstoff nur solche Verbindungen zeigt, worin sich das Radical der Benzoësäure immer wieder findet, zeigt der Cinnamylwasserstoff häufig eine moleculäre Veränderung in der Art, dafs sein eignes Radical untergeht und dafür das Radical der Benzoësäure entsteht. Es ergibt sich daraus, dafs das Radical der Zimmtsäure weit weniger beständig ist, als das der Benzoësäure, und es erklären sich daraus die besonderen Schwierigkeiten, welche das Studium des ersteren Körpers darbietet.

Endlich zeigt sich das Zimmtöl an und für sich selbst und unabhängig von seinen Verwandlungen und seiner Zusammensetzung als ein Körper, welcher die Rolle einer Basis spielt. Es verbindet sich mit den Säuren, und wir glauben nicht, dafs die Wirkung des Ammoniaks auf dasselbe von der Art sey, dafs die aus dessen Verhalten zu den Säuren gefolgerten Schlüsse dadurch verändert werden könnten, denn wie man jetzt weifs, vereinigt sich das Ammoniak oft mit Körpern, welche nicht die Eigenschaften einer Säure besitzen. Es ist klar, dafs wenn das Ammoniak seinerseits die Rolle einer Basis spielte, das Zimmtöl zu den indifferenten Körpern gezählt werden müfste.

Die Analyse des Zimmtöls ist wegen der Schwierigkeit, es vollkommen zu verbrennen, nicht leicht; wenn man aber lebhafte Rothglühhitze gibt und die Verbrennung langsam gehen läfst, so erhält man dennoch Resultate, welche nichts zu wünschen übrig lassen. — Das Zimmtöl, welches wir analysirten, ist von uns selbst dargestellt worden, und die 3 nachfolgenden Analysen sind mit Producten von 3 verschiedenen Bereitungen angestellt:

I. 0,310 Materie gaben 0,914 Kohlensäure. (Das Wasser ging verloren.)

II. 0,402 den Tag vorher dargestellter Materie gaben 0,232 Wasser und 1,189 Kohlensäure.

III. 0,354 Materie gaben 0,232 Wasser und 1,189 Kohlensäure: es bildeten sich bei der Verbrennung einigemal weisse Dämpfe. *)

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	im Mittel.
Kohlenstoff	81,58	81,8	81,3	81,6
Wasserstoff		6,4	6,1	6,2
Sauerstoff		11,8	12,6	12,2
		100,0	100,0	100,0

Diese Resultate geben die folgende Formel, welche übrigens genügend mit der ganzen Reihe von Thatsachen, welche wir später auseinandersetzen werden, übereinstimmt:

C 36	1377,3	82,1
H 16	100,0	5,9
O 2	200,0	12,0
	1677,3	100,0. **)

*) Die zweite und dritte Analyse bei einem Unterschied von 0,048 Grm. Substanz gab, im Fall hier kein Druckfehler die Ursache ist, wie man bemerken wird einerlei Mengen Kohlensäure und Wasser, was zu einer bedeutenden Differenz in der berechneten procentischen Zusammnnsetzung führt. D. R.

**) Nach der Analyse des Zimmtöls von Blanchet (s. diese Annalen Bd. VII. S. 163), welches dieser Chemiker in meinem Laboratorium dargestellt hatte, ist es ein Gemenge von zwei Oelen, von denen das eine mit Basen Verbindungen eingeht, das andere hingegen nicht. Durch die Verbrennung desselben mit Kupferoxyd fand er

81,44	Kohlenstoff
7,68	Wasserstoff
10,88	Sauerstoff
100,00	

welche Zahlen nur mit dem Kohlenstoffgehalt obiger Analyse übereinstimmen. Jedenfalls bedarf dieser interessante Körper einer gründlicheren und unbefangenern Untersuchung. Die Angaben von D. u. P. deuten nur an, wie die Sache möglicherweise seyn kann, nicht wie sie wirklich ist. *J. L.*

Das Atomgewicht des Zimmtöls wird demnach durch die Zahl 1677,3 ausgedrückt, welche Zahl sich durch dessen Verbindungen mit der Salpetersäure, dem Ammoniak und der Chlorwasserstoffsäure wird verificiren lassen. Betrachtet man das Oel als Cinnamylwasserstoff, so wird seine rationelle Formel $C_{36}\,H_{14}\,O_2 + H_2$; wir werden später auf diese Ansicht zurückkommen.

Zimmtsäure.

Wir bezeichnen mit diesem Namen die Substanz, welche schon mehrere Chemiker in dem alten Zimmtöl gefunden haben. Sie findet sich darin in grofsen gelblichen Krystallen, welche von einigen mit Benzoësäure, von andern mit Bernsteinsäure verwechselt und erst kürzlich zu den Campherarten gezählt wurde.

Der Güte des Herrn Fremy, Apotheker in Versailles, verdanken wir eine zur Untersuchung hinreichende Menge dieser Substanz. Die gelblichen Krystalle lösen sich in siedendem Wasser und krystallisiren beim Erkalten in ungefärbten perlmutterglänzenden Blättchen wieder heraus, welche wir als reine Zimmtsäure betrachten. Da die Säure selbst in der Hitze sehr wenig auflöslich ist, mufs man den Rückstand so lange mit frischen Quantitäten heifsen Wassers behandeln, als sich beim Erkalten noch ein krystallinischer Niederschlag bildet; die Säure ist in der Kälte so wenig auflöslich, dafs man bei dieser Trennung der krystallinischen Materie von dem stets anhängenden Oel, welches auf dem Filter zurückbleibt, nur wenig verliert.

Die Analyse der Zimmtsäure zeigte uns, dafs dieselbe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in einem sehr einfachen Verhältnifs mit dem Zimmtöl stehe. Wir verwandten dazu mehrmals umkrystallisirte und im luftleeren Raume getrocknete Säure. Uebrigens zeigt diese Analyse dieselben Schwierig-

keiten, welche man bei der Verbrennung aller organischen Substanzen findet, welche sehr reich an Kohlenstoff und arm an Wasserstoff sind.

I. 0,300 gaben 0,150 Wasser und 0,800 Kohlensäure.

II. 0,262 » 0,137 » » 0,693 »

oder:

	I.	II.
Kohlenstoff	73,78	73,19
Wasserstoff	5,55	5,80
Sauerstoff	20,67	21,01
	100,00	100,00

Folgender Formel entsprechend:

C_{36}	1377,3	73,4
H_{16}	100,0	5,3
O_4	400,0	21,3
	1877,3	100,0

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität dieser Säure bedienten wir uns des Silbersalzes, welches wir durch Zersetzung des neutralen zimmtsauren Ammoniaks mittelst neutralem salpetersaurem Silber darstellten. Es setzte sich aus der concentrirten Flüssigkeit in weifsen Blättchen ab, welche wir zwischen Fliefspapier so lange stark prefsten, bis neues Papier nicht mehr nafs wurde, wieder mit einigen Tropfen Wassers benetzten, prefsten etc., um sie auszuwaschen. Das Salz wurde alsdann bei 100 oder 120° im luftleeren Raum getrocknet und durch Verbrennung in kleinen Porcellanschalen analysirt.

I. 0,365 hinterliefsen 0,150 metallischen Silbers.

II. 0,311 eines andern Salzes gaben 0,131 Silber.

Für die Zusammensetzung des Salzes ergibt sich demnach:

	I.	II.
Zimmtsäure	55,0	54,8
Silberoxyd	45,0	45,2
	100,0	100,0

Wir fanden durch die Elementaranalyse der freien Säure, daſs sie im wasserfreien Zustande die Formel $C_{36} H_{14} O_3$ haben dürfte. Die Resultate, welche sich aus dieser Formel berechnen, stimmen gut mit den gefundenen überein, denn man erhält in der That durch Rechnung:

Zimmtsäure	1764,8	54,9
Silberoxyd	1451,0	45,1
	3215,8	100,0

Wir haben endlich die an Silberoxyd gebundene Zimmtsäure mittelst der Elementaranalyse untersucht. Das Salz wurde immer im luftleeren Raum getrocknet, und die nachfolgenden Analysen beziehen sich auf die oben angegebenen Mischungsgewichte.

I. 0,500 Salz gaben 0,768 Kohlensäure und 0,128 Wasser.
II. 0,333 » » 0,520 » » 0,090 »

	I.	II.
Kohlenstoff	77,3	78,0
Wasserstoff	5,1	5,4
Sauerstoff	17,6	16,6

Man erhält daraus die folgende Formel:

C_{36}	1377,3	78,0
H_{14}	87,5	4,9
O_3	300,0	17,1
	1764,8	100,0

Die Zusammensetzung der Zimmtsäure ist demnach:

$$C_{36} H_{14} O_3 + H_2 O$$

Vergleicht man die Formel des Zimmtöls $C_{36} H_{16} O_2$ mit der der wasserhaltigen Zimmtsäure $C_{36} H_{16} O_4$, so sieht man sogleich, daſs sich diese Säure gleichwie die Benzoësäure durch einfache Oxydation aus dem Bittermandelöl bildet.

Man findet hier eine genaue Anwendung der Theorie der Substitutionen, welche einer von uns kürzlich entwickelte.

Das Zimmtöl verliert in der That 2 At. Wasserstoff und gewinnt dafür 1 At. Sauerstoff, um damit die wasserfreie Zimmtsäure zu bilden, wie es jene Theorie anzeigte. Das durch Verbrennung dieses Wasserstoffs gebildete Wasser verbindet sich mit der wasserfreien Säure zu wasserhaltiger.

Augenscheinlich stimmen diese Thatsachen vollkommen mit denen überein, welche die Herren Wöhler und Liebig bei dem Bittermandelöl und der Benzoësäure gefunden haben, und man wird einsehen, warum wir dem Zimmtöl den Namen Cinnamylwasserstoff gegeben haben.

Die Zimmtsäure ist farblos, fängt bei 120° an zu schmelzen, und siedet unter einem Druck von 0,755^{mm} bei 293°. Sie destillirt vollkommen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; erhitzt man sie langsam, so sublimirt sie in glänzenden Blättchen, welche sehr der unter ähnlichen Umständen erhaltenen Benzoësäure gleichen. Ihr Dampf riecht, wie der der letzteren Säure, stechend und reizt zum Husten. Wenn sie sich durch langsame Oxydation, wie z. B. in altem Zimmtwasser gebildet hat, stellt sie grofse prismatische Krystalle dar. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig auflöslich, besser aber in heifsem; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gelatinösen, krystallinischen, perlmutterartig aussehenden Masse Alkohol löst sie leicht auf, und Wasser schlägt sie aus der alkoholischen Lösung wieder nieder.

Mit den Alkalien und Metalloxyden bildet sie auflösliche krystallisirbare Salze, welche im Allgemeinen viel Aehnlichkeit mit den benzoësauren Salzen besitzen.

Durch Behandlung mit Salpetersäure wird sie zersetzt unter Bildung rother Dämpfe, und im Anfang der Operation in Bittermandelöl, zuletzt aber in Benzoësäure verwandelt. Chlorigsaurer Kalk verwandelt sie gleichfalls in Benzoësäure.

Die letzteren Eigenschaften, wie auch ihr Schmelz- und Siedpunkt lassen sie leicht von der Benzoësäure unterscheiden,

mit welcher Säure allein sie bis jetzt verwechselt werden könnte.

Wirkung des Chlors auf das Zimmtöl.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf dieses Oel schien so klarer Natur zu seyn, dafs man zu glauben geneigt wurde, die des Chlors werde ähnlich und leicht zu studiren seyn. Es ist dem aber nicht also; die Schwierigkeiten, welche wir fanden, und der Wunsch, sie zu überwinden, nöthigten uns grofse Massen von Zimmtöl aufzuwenden, und wir wurden folglich gezwungen uns des im Handel zu habenden chinesischen Zimmtöls zu bedienen. Wir haben uns übrigens überzeugt, dafs das von uns selbst dargestellte Oel keine vortheilhaftere Resultate gab. — Wir destillirten dasselbe, um es von einem harzigen Product zu befreien, welches immer in reichlicher Menge zurückbleibt, und unterwarfen es dann der Einwirkung des Chlors, indem wir die Temperatur allmähiig bis zum Sieden des Oels im Chlorgas steigerten. Im Anfang erwärmt sich das Oel von selbst sehr stark und färbt sich braun unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Es entfärbt sich hierauf wieder, bald wird es dick und die Einwirkung hört auf; wenn man aber gelinde erwärmt, so tritt wieder Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man also nach und nach die Temperatur gesteigert hat, destillirt man das Oel im Chlorgas langsam und erhält es so dünnflüssig, anfangs wenig gefärbt, später gelb und endlich bleibt ein ziemlich beträchtlicher schwarzer Rückstand. Man kann alsdann die Operation mit dem destillirten Oel von neuem beginnen und wiederholt destilliren, ohne dafs ein Rückstand bleibt. Wiederholt man die Operation 4—5mal und vernachlässigt die nebenbei entstehenden Producte für den Augenblick, so erhält man zuletzt ein krystallinisches, gänzlich flüchtiges Product in langen Nadeln, welches in der Vorlage zu einer Masse erstarrt, und um

es rein zu haben, nur zwischen Fliefspapier geprefst werden darf. Wir wollen es einstweilen *Chlorocinnos* nennen, da wir bis jetzt noch nicht wissen, mit welchen der bis jetzt bekannten organischen Substanzen es zu vergleichen wäre.

Aus Alkohol, welcher es im Sieden auflöst, krystallisirt das Chlorocinnos beim Erkalten in schönen, vollkommen farblosen Nadeln. In gelinder Wärme schmilzt es und sublimirt unzersetzt. Concentrirte siedende Schwefelsäure greift es nicht an, und in einem Strom von trocknem Ammoniakgas kann es ohne Zersetzung sublimirt werden.

Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

I. 0,266 krystallisirter und durch Auspressen gereinigter Materie gaben 0,384 Kohlensäure und 0,045 Wasser.
   0,175 derselben Substanz gaben 0,336 geschmolzenen Chlorsilbers.

II. 0,357 eines andern eben so gereinigten Products gaben 0,515 Kohlensäure und 0,059 Wasser.
   0,375 id. gaben 0,801 Chlorsilber.

	I.	II.
Kohlenstoff	39,9	39,9
Wasserstoff	1,9	1,8
Chlor	52,8	52,6
Sauerstoff	5,4	5,7

Diese Resultate stimmen mit der folgenden Formel überein:

C_{36}	1377,3	40,5
H_3	50,0	1,5
Cl_8	1770,5	52,1
O_2	200,0	5,9
	3397,8	100,0

Diese Formel erklärt genügend die Bildung dieses Körpers, und das Chlorocinnos bietet uns eine neue Gelegenheit zur Verification der Theorie der Substitutionen dar. Es entsteht nämlich aus dem Zimmtöl auf die Weise, dafs 8 Atome

Wasserstoff aus demselben abgeschieden und durch 8 Atome Chlor ersetzt werden, wie es die Theorie angab.

Dies ist bis jetzt alles, was wir von der Geschichte des Chlorocinnos geben können. Wahrscheinlich wird dieser Körper, wenn er besser studirt wird, Reactionen geben, welche die Schwierigkeit seiner Darstellung uns nicht zu studiren erlaubte, da die geringe Menge der erhaltenen Substanz zu den Analysen verwendet werden mufste.

Die Entstehung des Chlorocinnos leitete uns von der Untersuchung eines Körpers ab, welche wir gleich im Anfang der Einwirkung des Chlors auf das Zimmtöl bemerkten, welchen wir aber durch alle Bemühungen, ihn von den ihn begleitenden zufälligen Producten zu trennen, nicht isolirt erhalten konnten: wir meinen das Chlorcinnamyl, entsprechend dem Chlorbenzoyl.

Es scheint dieses Product zu einer gewissen Zeit in dem mit Chlor behandelten Oel reichlich vorhanden zu seyn und scheint ihm die Eigenschaft zu ertheilen, mit Kali unmittelbar ein krystallinisches Salz zu geben, welches die Flüssigkeit erstarren macht, wenn das Kali concentrirt war. Diese Eigenschaft verschwindet in dem Maafse, als die Einwirkung des Chlors fortdauert, und findet sich in dem Chlorocinnos durchaus nicht wieder.

Die Materie, welche diese Eigenschaft mit dem Kali am besten zeigt, ist eine gänzlich farblose Flüssigkeit, welche zuerst übergeht, wenn durch die Einwirkung des Chlors und der Wärme das Zimmtöl zu destilliren anfängt. Man erhält aber diese sehr flüssige Materie nur in so geringer Menge, dafs es uns unmöglich war, sie genau zu studiren: kaum sind einige Tropfen davon übergegangen, so folgt schon eine gelbe Flüssigkeit, welche zwar noch auf das Kali wirkt, allein weniger gut, und stets einen öligen chlorhaltigen Rückstand

hinterläfst und in ihrer Zusammensetzung dem Chlorocinnos sehr nahe steht.

Wir haben das mit verschiedenen Quantitäten Chlor erhaltene Oel einer Reihe Versuchen unterworfen, deren Aufzählung ermüdend seyn würde, ohne eine bestimmte Chlorverbindung erhalten zu können. Concentrirte Schwefelsäure, Alkohol etc. wurden ohne Erfolg angewandt, wie viele andere Agentien, ohne von den sorgfältigen Destillationen zu reden, welchen wir es unterwarfen.

Gewifs ist es, dafs diese Flüssigkeit einen Körper enthält, welcher sich durch die Eigenschaft charakterisirt, mit Wasser lange gekocht eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure und Benzoë- oder Zimmtsäure zu geben. Durch Behandlung mit Kali liefert derselbe Körper Chlorkalium und benzoësaures oder zimmtsaures Kali. Mit trocknem Ammoniakgas erstarrt er zu einer festen Masse, welche mit Wasser gekocht beim Erkalten desselben schöne perlmutterartige Blättchen gibt, die wir zwar nicht analysiren konnten, aber der Analogie nach zu schliefsen zu den Amiden rechnen möchten.

Alle diese Umstände zeigen die Bildung eines flüssigen Chlorcinnamyls an, welches sich lange vor dem Chlorocinnos bildet. Da aber seine Bildung die einer grofsen Menge Chlorwasserstoffsäure bedingt, welche von dem nicht angegriffenen Oel absorbirt wird und gleichzeitig sich Wärme entbindet, welche die Entstehung des Chlorocinnoses begünstigt, sieht man leicht ein, dafs sich Gemenge von Zimmtöl, chlorwasserstoffsaurem Zimmtöl, Chlorcinnamyl und Chlorocinnos bilden müssen, welche man nur sehr schwierig trennen kann.

Unter den Eigenschaften dieses flüssigen Chlorürs ist eine nicht wenig interessant. Concentrirte Schwefelsäure greift es nicht an und läfst es unverändert obenaufschwimmen. Läfst man es aber in einer Glasröhre stehen, so verwandelt es sich nach einigen Tagen in eine schöne Krystallisation, welche uns

Benzoësäure zu seyn schien. Dasselbe geschieht, wenn man das Chlorür blos an der Luft stehen läfst. Wir erzählen diese Thatsache, ohne sie zu begreifen.

Wir sagten im Eingange dieser Abhandlung, dafs das Zimmtöl leicht in Benzoësäure verwandelt werde, und bewiesen durch die angegebenen Details, dafs diese Entstehung nicht durch oberflächliche Versuche bewiesen werden könne, da die Aehnlichkeit der Zimmtsäure mit der Benzoësäure leicht geübte Chemiker irre führen könne, wenn sie sich mit der Untersuchung einiger Eigenschaften begnügen wollten.

Bei der Behandlung des Zimmtöls mit Salpetersäure zeigt sich eine sehr lebhafte Einwirkung, es bildet sich leicht zu erkennendes Bittermandelöl, und man erhält Benzoësäure, deren Analyse hier folgt:

0,177 Materie gaben 0,443 Kohlensäure und 0,083 Wasser =

Kohlenstoff	69,2
Wasserstoff	5,2
Sauerstoff	25,6

Behandelt man das Zimmtöl mit siedendem chlorigsaurem Kalk, so erhält man viel benzoësauren Kalk, dessen Säure abgeschieden durch die Analyse ähnliche Resultate gab. Man ging noch weiter und bildete mit der Säure ein Silbersalz, welches bei der Verbrennung von 0,369 Substanz 0,173 Silber gab; was für das Atomgewicht der Säure 1428 gibt.

Die vorhergehende Analyse stimmt mit der der wasserhaltigen Benzoësäure, und das Atomgewicht mit dem der wasserfreien Benzoësäure überein. Es ist demnach nicht der geringste Zweifel über die Bildung dieser Säure.

Die Zimmtsäure selbst verwandelt sich bald unter dem Einflufs der Salpetersäure, bald unter dem des chlorigsauren Kalks in Benzoësäure; in beiden Fällen bildet sich zuerst Bittermandelöl und dann Benzoësäure.

Wie diese Verwandlung erklärt werden kann, wird man

in der Note über die Zusammensetzung der Hippursäure am Ende dieser Abhandlung ersehen.

Salpetersaures Zimmtöl.

Bringt man concentrirte Salpetersäure mit reinem Zimmtöl unter Umschütteln zusammen, so verbinden sie sich sogleich; das Oel gesteht zu einer gelblichen Masse von Blättchen, welche man zwischen Fliefspapier trocknen kann. Wasser zerlegt diese Verbindung unter Abscheidung des Oels. Sie zersetzt sich auch freiwillig unter Entwickelung von salpetriger Säure, wobei die Materie flüssig wird und den Geruch nach bitteren Mandeln bekommt. Wir versuchten die Analyse der frisch dargestellten Materie zu machen, allein die Schwierigkeit, sie trocken neutral und unzersetzt zu erhalten, läfst uns einigen Zweifel über deren Genauigkeit:

0,300 Materie gaben 0,154 Wasser und 0,613 Kohlensäure.

0,345 gaben 20 Cub. Cent. Stickstoffgas bei 15° und 0,76 Barometerstand.

		Berechnet.
Kohlenstoff	56,5	55,8
Wasserstoff	5,6	4,5
Stickstoff	6,8	7,2
Sauerstoff	31,1	32,5
	100,0	100,0

Wir haben nach der Berechnung die Formel $C_{36} H_{16} O_2 + N_2 O_5 + H_2 O$, in welcher möglicherweise $H_2 O$ unterdrückt werden dürfte, wenn die Materie genauer studirt würde.

Man kann diese Materie mit den im Handel zu habenden Oelen, sowohl dem ceylon'schen als dem chinesischen, darstellen. Beide krystallisiren mit Salpetersäure erst nach einigen Stunden, und erstarren niemals wie das reine Oel zu einer Masse; allein eben wegen dieser Eigenschaft kann man mittelst

des unreineren Oels schöne Krystalle erhalten; man darf nur ein wenig Salpetersäure und Zimmtöl auf den Boden einer flachen Porcellanschale gieſsen, wo sich denn nach 2—3 Stunden lange, durchsichtige, schiefe Prismen mit rhombischer Grundfläche bilden, welche oft die Länge von 2—3 Zoll erreichen. Diese Krystalle können sich nach dem Abtropfenlassen einige Stunden erhalten, allein die geringste Erwärmung, wie die Feuchtigkeit der Luft zerstören sie bald. Wasser scheidet daraus reines Oel ab, denn mit Salpetersäure behandelt erstarrt dasselbe sogleich zu einer krystallinischen Masse.

Chlorwasserstoffsaures Zimmtöl.

Das Zimmtöl absorbirt viel Chlorwasserstoffgas, färbt sich damit grün und wird dick. Im Anfang glaubten wir nicht, daſs diese Absorbtion in bestimmten Verhältnissen geschehe; läſst man das Oel aber sich mit Gas sättigen, so erhält man eine, wie aus dem Nachfolgenden erscheint, bestimmte Verbindung.

0,377 frischen Oels mit 168 Cub. Cent. bei 19° und 0,76 Barometerstand gemessenem Chlorwasserstoffgas zusammengebracht, hinterlieſsen nach einigen Tagen einen Gasrückstand von 100 Cub. Cent. bei 18° und 0,765 Barometerstand gemessen. Es gibt dies folgendes Verhältniſs:

Oel	100,0	78,8
Chlorwasserstoffsäure	26,9	21,2
	126,9	100,0

und es ist augenscheinlich, daſs dieses Resultat zu der Formel $C_{36} H_{16} O_2 + Cl_2 H_2$ paſst; sie gibt in der That:

$C_{36} H_{16} O_2$ . .	1677,3	100,0	78,7
$Cl_2 H_2$ . .	455,1	27,1	21,3
	2132,4	127,1	100,0

Ammoniak und Zimmtöl.

Wir haben schon weiter oben angegeben, dafs das Zimmtöl sich mit Ammoniak verbindet, was zuerst von Karls beobachtet worden ist. Während aber dieser Chemiker blos eine klebrige halbflüssige Masse erhielt und sich des flüssigen Ammoniaks bediente, fanden wir, dafs das Ammoniakgas mit dem Zimmtöl eine feste, trockne und pulverisirbare Verbindung bildet. Diese Substanz verändert sich nicht an der Luft und wird durch Wasser nicht zersetzt. In Alkohol und Aether löst sie sich auf und krystallisirt beim Abdampfen des Lösungsmittels in seidenartigen Büscheln heraus.

0,317 frischen Oels mit 169 Cub. Cent. trocknen Ammoniakgases, bei 17° und 0,76 Barometerstand gemessen, zusammengebracht absorbirten im Anfang viel Gas, die Absorbtion war aber wegen der klebrigen Beschaffenheit der Verbindung dennoch erst nach 24 Stunden beendigt. Es blieben 115 Cub. Cent. Gas bei 18° und 0,76 Barometerstand gemessen. Die Verbindung enthält demnach:

Oel	100,0	89,0
Ammoniak	12,3	11,0
	112,3	100,0

und entspricht der Formel $C_{36} H_{16} O_2 + N_2 H_6$. Sie gibt nach der Berechnung:

$C_{36} H_{16} O_2$	1677,3	100,0	88,6
$N_2 H_6$	214,5	12,8	11,4
	1891,8	112,8	100,0

Bis zu dem Punkte, wo wir mit dieser Untersuchung stehen blieben, lierferte uns dieselbe Resultate, welche sich aus verschiedenen Gesichtspunkten betrachten lassen. Vergleicht man sie mit der Reihe von Körpern, welche das Radical der Benzoësäure bildet, so erhält man nach der Theorie der Herren Wöhler und Liebig die folgenden Formeln

Cinnamyl	$C_{36} H_{14} O_2$ (unbekanntes Radical)
Cinnamylwasserstoff	$C_{36} H_{14} O_2 + H_2$
wasserfreie Zimmtsäure	$C_{36} H_{14} O_2 + O$
Chlorcinnamyl	$C_{36} H_{14} O_2 + Cl_2$

Der Cinnamylwasserstoff könnte aufserdem gegen die Säuren dieselbe Rolle spielen, wie das Ammoniak, und gegen Basen die Rolle einer Wasserstoffsäure, was keiner Analogie widerspricht.

Wohl zu bemerken könnte man diese Reihe von Verbindungen auf eine ähnliche Weise betrachten, wie die von einem von uns für die Benzoylverbindungen vorgeschlagene.

Es ist endlich nicht ohne Interesse hier anzugeben, dafs man die Zimmtsäure auch wie die Benzoësäure als aus Kohlensäure und einem Kohlenwasserstoff zusammengesetzt betrachten kann, welche mit dem Benzin identisch oder isomerisch wäre. Die wasserhaltige Zimmtsäure $C_{36} H_{16} O_4$ zersetzt sich in der That in $C_4 O_4 + C_{32} H_{16}$, was, wenn man der interessanten Ansicht folgt, welche Herr Mitscherlich für die Benzoylverbindungen aufgestellt hat, dahin führen würde, dafs der Kohlenwasserstoff $C_{32} H_{16}$ ein eigenthümlicher, auf jedes Volumen $C_8 H_4$ enthaltender Körper wäre und nicht Benzin, wovon jedes Volumen $C_6 H_3$ enthält.

Wir überzeugten uns, dafs man durch Destillation einer zimmtsauren Verbindung ein Oel erhält, welches einen dem Benzin ähnlichen Geruch besitzt. Man wird leicht einsehen, dafs wenn dieses Oel nichts anders als Benzin wäre, die von Hrn. Mitscherlich aufgestellte Theorie nicht auf die Zimmtsäure anwendbar wäre.

Da uns der Mangel an Materie nicht erlaubte unsere Versuche fortzusetzen, so übergeben wir diesen Gegenstand den Chemikern, welche sich etwa in der Lage befänden, sich damit zu beschäftigen. Wir sind überzeugt, dafs er die Mittel

zur Hebung aller Zweifel über die wahre Auslegung der so wichtigen Versuche des Hrn. Mitscherlich liefern würde.

Betrachtet man die Leichtigkeit, mit welcher sich die Hippursäure unter verschiedenen Umständen in Benzoësäure verwandelt, so wird man natürlich auf die Vermuthung gebracht, daſs irgend ein Zusammenhang in der Zusammensetzung dieser Substanz mit der so eben beschriebenen Zimmtsäure stattfinden müsse. Wir haben daher deren Untersuchung wieder aufgenommen, in der Hoffnung, einiges Licht über die Ursachen der Verwandlung dieser beiden, übrigens in ihrer Zusammensetzung so verschiedenen Körper in ein und dasselbe Product zu erhalten.

Die Analyse der Hippursäure ist von Herrn Liebig gemacht worden, da aber dieser Chemiker bei dieser Analyse eine sehr wichtige Correction vernachlässigte, hielten wir es für nothwendig, sie zu wiederholen *), und in der That erhielten wir eine von der seinigen sehr verschiedene Formel.

I. 0,400 Hippursäure gaben 0,872 Kohlensäure.

II. 0,400 Hippursäure gaben 0,876 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

0,530 Hippursäure gaben 35 C. C. Stickstoffgas bei 12° und 0,747 Barometerstand; das Gas war feucht.

III. 0,426 Hippursäure gaben 28 C. C. Stickstoffgas bei 12° und 0,755^{mm}.

0,357 Hippursäure gaben 0,782 Kohlensäure und 0,166 Wasser.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	60,3	60,5	60,5
Wasserstoff		4,9	5,1
Stickstoff		7,7	7,7
Sauerstoff		26,9	26,7
		100,0	100,0

*) S. diese Annalen Bd. XII. S. 20.

Diese Analysen, welche mit aus verschiedenen Quellen erhaltenen Producten gemacht wurden, geben die folgende Formel:

C_{36}	1377,3	60,9
H_{18}	112,5	4,9
N_2	177,0	7,8
O_6	600,0	26,4
	2266,8	100,0

Wir haben aufserdem die Sättigungscapacität dieser Säure mittelst des Silbersalzes bestimmt:

I. 0,439 bei 120° im luftleeren Raum getrockneten hippursauren Silbers gaben 0,164 metallischen Silbers.

II. 0,429 desselben gaben 0,161 Silber.

	I.	II.
Hippursäure	60,0	59,8
Silberoxyd	40,0	40,2
	100,0	100,0

Der erste Versuch gibt 2176 und der zweite 2158 für das Atomgewicht der Säure, was der Formel $C_{36}\,H_{16}\,N_2\,O_5 + H\,O$ entspricht. Vergleicht man sie mit der Formel der Zimmtsäure $C_{36}\,H_{14}\,O_3 + H_2\,O$, so sieht man, dafs sie dieselbe Anzahl von Kohlenstoff-Atomen und beinahe dieselbe Anzahl von Wasserstoff-Atomen enthält, was nicht ohne Interesse ist, wenn man sich an ihre gemeinschaftliche und leichte Verwandlung in Benzoësäure erinnert.

Aufserdem glauben wir nach unsern Versuchen, dafs sich bei der Wirkung des chlorigsauren Kalks auf die beiden Körper neben Benzoësäure gleichzeitig auch Ameisensäure bildet, was über die Wirkungsweise dieses Agens Aufschlufs gibt. Aus der

Zimmtsäure . .	$C_{36}\,H_{16}\,O_4$	bildet sich
Benzoësäure . .	$C_{28}\,H_{12}\,O_4$	und
es bleibt .	$C_8\;H_4$	

$C_8 H_4 O_6$ würde Ameisensäure vorstellen, und es wären demnach bei dieser Reaction 6 Atome Sauerstoff aufgenommen worden.

Nehmen wir jetzt Hippursäure $C_{36} H_{18} N_2 O_6$ und
ziehen davon für Benzoësäure $C_{28} H_{12} \quad O_4$ ab

so bleiben $C_8 \; H_6 \; N_2 O_2$

Nehmen wir an, es bilde sich Ammoniak $N_2 H_6$, so bleibt $C_8 O_2$, welcher Formel man gleichzeitig Sauerstoff und Wasser zufügen mufs ($O_2 + H_4 O_2$), um $C_8 H_4 O_6$ d. i. Ameisensäure zu erhalten. Die Hippursäure würde demnach durch Behandlung mit chlorigsaurem Kalk in Benzoësäure, Ameisensäure und Ammoniak verwandelt, welches sich mit diesen Säuren verbindet. Salpetersäure würde ohne Zweifel eben so wirken.

Wenn die gebräuchlichen Reagentien zur Erkennung der Ameisensäure uns nicht irre geführt haben, so glauben wir, dafs sich die Sache wirklich so verhält. Wir haben in der That durch Behandlung der Zimmtsäure oder der Hippursäure mit chlorigsaurem Kalk, Sättigen und Erhitzen der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber oder einem Quecksilbersalz stets einen reichlichen Niederschlag von metallischem Silber oder Quecksilber erhalten. *)

---

*) Da die mit chlorigsaurem Kalk behandelte Flüssigkeit eine sehr grofse Menge Chlor enthält, so mufs dies nach Vermischung mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul zu einem sehr reichlichen Niederschlag von Chlorsilber oder Calomel Veranlassung geben; eine nähere Angabe, wie und auf welche Weise das metallische Silber gefunden worden ist, wäre ganz an ihrem Platze gewesen. Die Bildung von Ameisensäure durch chlorigsauren Kalk ist durchaus unwahrscheinlich, insbesondere da bekannt ist, dafs ameisensaure Salze durch chlorigsaure Alkalien sogleich in kohlensaure verwandelt werden. Es ist von D. u. P. kein Ammoniak und keine Ameisensäure bei dieser Zersetzung nachgewiesen worden, man darf sie also für nichts mehr als eine Meinung halten. D. B.

Es fände demnach eine wesentliche Verschiedenheit in der Verwandlung dieser beiden Säuren in Benzoësäure und Ameisensäure statt: die Zimmtsäure würde die Verwandlung durch Aufnahme von Sauerstoff allein und die Hippursäure durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser erleiden.

Die Chemiker, welche Gelegenheit hatten die Hippursäure darzustellen, konnten bemerken, wie schwierig es zu vermeiden ist, dafs der Pferdeurin sich beim Abdampfen nicht zersetzt und statt Hippursäure reine Benzoësäure oder wenigstens ein Gemisch von beiden Säuren gibt. Wenn die Verdampfung einige Augenblicke etwas rasch geht, so schlägt Chlorwasserstoffsäure nichts als Benzoësäure mehr nieder; was uns trotz der grofsen, auf die Darstellung der Hippursäure verwandten Sorgfalt mehrmals geschah. Es ist demnach wohl wahrscheinlich, dafs die Herren Fourcroy und Vauquelin sich in ihrer Angabe, der Harn der grasfressenden Thiere gebe Benzoësäure, nicht irrten, wie es Herr Liebig glaubt, sondern, dafs die erhaltene und beschriebene Säure in der That Benzoësäure war und nicht Hippursäure.

Diese unter so einfachen Umständen vor sich gehende Verwandlung, welche eher auf einer Wasserstoffaufnahme, als einer Sauerstoffabsorbtion zu beruhen scheint, kann nur dann mit den vorhergehenden Rechnungen übereinstimmen, wenn sich nebenbei noch ein anderes besonderes. bis jetzt noch nicht gefundenes Product bildet. Hinsichtlich der Zimmtsäure bemerkt man nichts ähnliches; man kann sie kochen oder destilliren, ohne dafs sie eine Zersetzung erleidet.

Die bis dahin noch nicht hinlänglich bestimmt beschriebene zerstörende Wirkung des chlorigsauren Kalks auf die Hippursäure sollte, wie es uns scheint, die Chemiker veranlassen den Gebrauch dieses Reagens zur Reinigung der Hippursäure aufzugeben: wir erhielten sehr weifse und reine Hippursäure durch blofses Wiederauflösen des durch Chlor-

wasserstoffsäure im gehörig eingedampften Pferdeurin bewirkten Niederschlags, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren.

P. S. Diese eben mitgetheilte Analyse der Hippursäure ist der Academie der Wissenschaften am 11. August dieses Jahres mitgetheilt worden. In einer Note (Poggend. Annalen Bd. XXXII. S. 573), welche das Datum des 18. Augusts trägt, sagt Hr. Liebig, ohne das Detail seiner Analyse anzugeben, dafs er für die Zusammensetzung der Hippursäure die Formel $C_{36} H_{18} N_2 O_6$ und für die Zusammensetzung des hippursauren Silbers

61,09	Säure
38,91	Silberoxyd
100,00	

gefunden habe. Diese Analyse der freien Hippursäure bestätigt demnach die unsrige; der geringe Unterschied zwischen unsern beiden Analysen des hippursauren Silbers erheischt jedoch neue Versuche, womit wir uns beschäftigen.

Die Gründe, welche uns zur wiederholten Untersuchung der Hippursäure führten, bewogen uns auch zur Analyse der Fettsäure. Diese von Thenard entdeckte Säure erzeugt sich bekanntlich bei der Destillation fetter Körper. Herr Berzelius hält sie in seinem Lehrbuch der Chemie in Betracht ihres äufseren Ansehens und ihrer allgemeinen Eigenschaften für identisch mit der Benzoësäure. Die Säure, deren wir uns zur Analyse bedienten, war von Herrn Lecanu dargestellt, welcher die Gefälligkeit hatte, sie unsern Versuchen zu opfern. Sie war vollkommen weifs und besafs alle Eigenschaften eines reinen Körpers.

I. 0,244 Fettsäure gaben 0,488 Kohlensäure und 0,186 Wasser.
II. 0,108 » » 0,236 » » 0,088 »

Kohlenstoff	60,28	60,4
Wasserstoff	9,21	9,0
Sauerstoff	30,51	30,6
	100,00	100,0

Diese Zahlen geben folgende Formel:

C_{20}	765,2	59,8
H_{18}	112,5	8,8
O_4	400,0	31,4
	1277,7	100,0

Eine Portion Fettsäure wurde in neutrales fettsaures Ammoniak verwandelt, welches sich leicht in Wasser löste, mit neutralem salpetersaurem Silber gefällt, das erhaltene Silbersalz gewaschen, ausgepreſst und bei 120° im luftleeren Raum getrocknet.

0,238 gaben 0,122 metallischen Silbers
0,202 » 0,103 » »

Die erste dieser Analysen gibt 1184 und die zweite 1188 für das Atomgewicht der wasserfreien Fettsäure. Die Analyse der freien Säure lehrt, daſs dieselbe wasserhaltig war, und zieht man ein Atom Wasser = H_2O von $C_{20}H_{18}O_4$ ab, so bleiben $C_{20}H_{16}O_3$ für die Zusammensetzung der wasserfreien Säure übrig. In diesem Falle ist das Atomgewicht = 1165,2, was mit der Analyse des Silbersalzes so weit übereinstimmt, als man es von einem mit so kleinen Mengen Materie angestellten Versuch erwarten kann. Man sieht, daſs diese Analyse alle Analogie der Fettsäure mit der Benzoësäure vernichtet und diesen Körper wieder in die Klasse der flüchtigen fetten Säuren zurückführt.

(Annales de Chimie et de Physique Bd. 57. S. 305.)

Ueber ein Hydrat des Terpentinöls;

von *Denselben.*

Da der in Rede stehende Körper unter ziemlich verschiedenartigen Umständen erhalten worden war, hielten wir ihn der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht unwerth.

Herr Julia Fontenelle gab uns einige wohlgebildete Krystalle, welche er im Terpentinöl bekommen hatte.

0,287 derselben gaben uns bei der Analyse derselben 0,295 Wasser und 0,662 Kohlensäure; in 100 Theilen =

Kohlenstoff	63,8
Wasserstoff	11,4
Sauerstoff	24,8
	100,0

Herr Bonastre fand gleichfalls im Basilicumöl (Ocimum Basilicum) wie die vorhergehenden prismatische Krystalle.

0,285 von diesen gaben 0,297 Wasser und 0,657 Kohlensäure =

Kohlenstoff	63,8
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	24,7
	100,0

Endlich fanden wir bei der Untersuchung der im Laboratorium des botanischen Gartens befindlichen ätherischen Oele eine Flasche mit ätherischem Oel von Cardamomum minus, an dessen Boden gleichfalls ungefärbte prismatische Krystalle lagen. Nach dem Reinigen derselben durch Auspressen gaber 0,213 derselben 0,493 Kohlensäure und 0,220 Wasser; in 100 Theilen =

Kohlenstoff	64,0
Wasserstoff	11,4
Sauerstoff	24,6
	100,0

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$C_{40} H_{32} + H_{12} O_6$$

Wenn diese 3 Substanzen identisch sind, wie wir es glauben, so mufs sich das Hydrat, welches sie darstellen, in einer Menge von Umständen wieder finden. Sind sie aber nur isomerisch, so würde das Studium derselben gröfsere Massen von Material erheischen, als uns zu Gebote stand. Es kann daher unser Zweck bei der Publication dieser Analysen kein anderer seyn, als die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein bis jetzt nur wenig bekanntes interessantes Product zu lenken.

(Annales de Chimie et de Physique Bd. 57. S. 334.)

Auszug einer Abhandlung über das Salseparine;

von Hrn. *Thubeuf.*

Herr Thubeuf beobachtete, dafs das mittelst Alkalien oder Säuren ausgezogene Salseparine manche seiner physischen Eigenschaften verloren hat, und besonders in heifsem Wasser unlöslicher ist, als dasjenige, welches er nach folgender Methode darstellt.

Sarsaparille wird mit heifsem Alkohol ausgezogen, bis sie ihre Bitterkeit verloren hat, im Wasserbade sodann ⅞ des angewendeten Alkohols wieder abdestillirt, und das zurückbleibende Achttheil mit Thierkohle behandelt; das Salseparine setzt sich nach 24 bis 48 Stunden aus der filtrirten Flüssigkeit als körniges Pulver ab, welches man durch wiederholtes Auflösen in neuem Alkohol und Krystallisationen reinigt. Aus der alkoholischen Mutterlauge gewinnt man noch mehr Salseparine, wenn man dieselbe zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst und filtrirt, um die fettige, harzige und

färbende Materie zu entfernen, welche er enthält, und die aufs Neue verdampfte Flüssigkeit wieder mit Alkohol auszieht und krystallisiren läſst.

Das reine Salseparine krystallisirt in strahligen, aus kleinen Blättchen bestehenden Warzen; es ist neutral, weiſs, geruchlos und in wasserfreiem Zustande geschmacklos. Kaltes Wasser löst nur wenig davon auf und aus der Auflösung in kochendem Wasser fällt es nach dem Erkalten heraus. Dem Wasser theilt es den bitterscharfen Geschmack der Sarsaparille mit, und die Eigenschaft beim Schütteln zu schäumen.

Auf Pflanzenfarben wirkt es nicht, und ist in wasserhaltigem Alkohol in jedem Verhältniſs leichter löslich als in absolutem.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst es auf und färbt sich damit roth, beim Erwärmen violettroth und später scharlachroth. Salzsäure löst es gleichfalls beim Erwärmen mit rother Weinfarbe, und gesteht damit beim Erkalten zu einer Gallerte. Eben so wird es von kalter, concentrirter Salpetersäure gelöst; erhitzt man die Lösung, so entwickelt sich viel Salpetergas und beim Verdampfen bleibt ein eigner Körper, der in der Kälte brüchig ist, zwischen den Fingern weich wird, sich vollständig in heiſsem Wasser auflöst, und beim Erkalten wieder daraus in weiſsen Flocken niederfällt, welche sich durch Lösen in Alkohol nicht wieder krystallisirt erhalten lassen.

Die Elementaranalyse des Salseparins wurde von Herrn Ossian Henry ausgeführt:

0,250 Gr. der bei 130° in einem Oelbade getrockneten Substanz gaben im Mittel aus zwei Versuchen:

0, L. 287 trockner Kohlensäure bei 0,076 Barometerstand und
0, Gr. 24 Wasser.

Das Salseparine enthält demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,84
Wasserstoff	9,76
Sauerstoff	27,40
	100,00. *)

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Schluss des Bd. XII. S. 362. abgebrochenen Berichts über neue Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Pharmacie und die dahin einschlagenden Naturwissenschaften.

ERSTER ABSCHNITT.
Mineralogische Merkwürdigkeiten.

Ueber Structur und Ursprung der Diamanten.

Brewster glaubt, dafs der Diamant sich ursprünglich in einem lockern und teigigen Zustande befunden habe, und dafs dieser Zustand nicht durch Schmelzen im Feuer entstanden, sondern dafs der Diamant durch Zersetzung vegetabilischer Substanden entstanden sey.

(Fror. Notiz. 1833. No. 818. S. 213—216.)

*) In einer andern Analyse fand Henry 8,70 Proc. Wasserstoff; er berechnet nach diesen Zahlen die Formel $C_3 H_6 O$, was unmöglich richtig seyn kann, da dieser Zusammensetzung nach 10,27 Wasserstoff erhalten werden müssen; dieser Formel nach wäre das Salseparine genau wie Essiggeist zusammengesetzt, was eben so unwahrscheinlich ist. D. R.

Diamanten in Algier.

Herr Peiuzo, Sardinischer Consul in Algier, hat kürzlich von einem Eingebornen daselbst drei Diamanten gekauft, welche in dem goldhaltigen Sande des Flusses Gumel in der Provinz Constantine gefunden wurden. Den einen erstand Herr Dufrénoy, die beiden andern Herr Brogniart für das Museum und für die Sammlung des Herrn Drée. Es sind dieses die ersten in Afrika gefundenen Diamanten.

(Bulletin de la société geolog. IV. p. 164.)

Feldspath.

Den glasigen Feldspath hat man bisher mit dem Adular zu einer Gattung gehörig betrachtet, indessen zeigen sich nach G. Rose in den Winkeln beider einige Unterschiede, die ihn veranlafsten anzunehmen, dafs der glasige Feldspath vom Vesuv und von der Eiffel eine vom Adular verschiedene Species ausmachten, die er *Rhyakolith* nannte, wegen ihres Vorkommens in der Lava. Es war wichtig durch eine Analyse auszumachen, ob sich ein Unterschied in der Zusammensetzung des glasigen Feldspaths von der des Adulars nachweisen lasse, in welchem Falle man Grund hätte, beim glasigen Feldspath die vom Adular verschiedenen Winkel anzunehmen, im Gegentheil, sie auf Störungen in der Bildung der Krystalle zu schieben.

Es zeigte sich, dafs der glasige Feldspath vom Vesuv enthalte:

Kieselsäure	65,52
Thonerde	19,15
Kalk	0,60
Kali und etwas Natron . . .	14,74
	100

Hiernach hat dieser glasige Feldspath dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche Feldspath, dessen reinste Abänderungen den Namen Adular führen. Dieser glasige Feldspath bricht mit Hornblende.

Ein anderer glasiger Feldspath vom Vesuv bricht mit Augit, welches um so mehr Aufmerksamkeit erregt, als der schwarze Augit sonst nicht mit Feldspath oder Albit vorkommt, und sich in der Regel nur mit dem an Kieselsäure ärmeren Labrador oder Anorthit findet, dagegen der Feldspath wie der Albit nur mit Hornblende vorzukommen pflegen. Dieser glasige Feldspath enthielt:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	50,31	26,14	— 6
Thonerde	29,44	13,84	— 3
Eisenoxyd	0,28		
Kalk	1,07	4,09	— 1
Talkerde	0,23		
Kali	5,92		
Natron	10,56		
	97,81		

Es geht hieraus hervor, daſs zwar nicht aller, doch gewisser glasiger Feldspath von dem gemeinen Feldspath und Adular verschieden ist, und eine besondere Species bildet, auf die man den Namen *Rhyakolith* beschränken kann.

Rücksichtlich der Zusammensetzung steht der Rhyakolith dem Labrador, dagegen der Feldspath dem Albit am nächsten, wie die Vergleichung der nachstehenden Formeln ergibt.

Rhyakolith $\left.\begin{matrix}\dot{N}a \\ \dot{K}\end{matrix}\right\} \dddot{S}i + \bar{A}l\,\dddot{S}i$

Labrador $\left.\begin{matrix}\dot{C}a \\ \dot{N}a\end{matrix}\right\} \dddot{S}i + \bar{A}l\,\dddot{S}i$

Feldspath $\dot{K}\,\dddot{S}i + \bar{A}l\,\dddot{S}i^3$

Albit $\dot{N}a\,\dddot{S}i + \bar{A}l\,\dddot{S}i^3$

Nächst dem Vesuv ist ein Hauptfundort des Rhyakoliths, die Eifel, wo sowohl er, als auch der glasige Feldspath auf die nämliche Weise, wie am Vesuv in losen Blöcken von vulkanischer Entstehung vorkommt. Am ausgezeichnetsten findet sich der Rhyakolith in den Blöcken des Laacher Sees, theils in einem Gemenge mit schwarzem Augit, blauem Haüyn, gelbem Titanit und schwarzem Magneteisenstein, theils auch in einem Gemenge mit Nosean und scharfen eingestreuten Krystallen von Zirkon und Bucklandit, aber ohne Augit.

(Poggend. Annal. XXVIII. 143.)

Nach einer Analyse des Herrn Berthier besteht der glasige Feldspath vom Mont-d'or und vom Drachenfels aus:

	Mont-d'or.	Drachenfels.
Kieselerde	0,661	0,666
Thonerde	0,198	0,185
Kali	0,096	0,080
Natron	0,037	0,040
Talkerde	0,020	0,010
Eisenoxyd		0,006
	100	100

Voltzit,

ein neues Mineral, zu Ehren des Hrn. Voltz, Ingenieur en chef des mines in Strafsburg, von Hrn. Fournet also benannt, findet sich bei Rosiers im Departement Puy-de-Dome, andere Erze in kleinen halbkugeligen Wärzchen überziehend. Schmutzig rosenroth oder gelblich perlmutterartig und harzartig glänzend, in dünne Blätter spaltbar, von muschligem Queerbruch. Steht hinsichtlich seiner Härte swischen Glas und Flufsspath.

Seine chemische Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

Schwefelzink	81,0
Zinkoxyd	15,0
Eisenoxyd	1,8
organische Substanz	2,2
	100,0

Seine Formel wäre darnach $4 Zn S + \dot{Z}n$.

Phenakit

ist ein neues Mineral, welches von Herrn Peroffsky im Gouvernement Perm, 85 Wersten von Catharinenburg gefunden und Herrn Nils Nordenskjöld zur Bestimmung mitgetheilt wurde. Es hat nach einer von Herrn Hartwall unternommenen Analyse folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel: $\ddot{B}e \dddot{S}i^2$
Kieselerde	55,14	54,54
Beryllerde	44,47	45,46
Spur von Thonerde und Talkerde nebst Verlust	0,39	100,00
	100,00	

(Poggend. Annalen Bd. XXXI. S. 57.)

Antimonnickel.

Auf den Gängen zu Andreasberg, in Begleitung von Kalkspath, Bleiglanz und Speiskobalt, hat sich ein Mineral gefunden, welches zwar mit dem Kupfernickel einige Aehnlichkeit zeigt, indeſs von Hrn. Volkmar aus Braunschweig für eigenthümlich erkannt wurde. Dieses Mineral ist von

Hausmann und Stromeyer näher untersucht worden. Es besteht aus Antimon und Nickel und ist daher *Antimonnickel* genannt worden. Es kommt eingewachsen vor in kleinen sechsseitigen Tafeln, klein und fein eingesprengt, selten in etwas größeren Partieen. Die Farbe ist an frischen Stücken licht kupferroth, mit einem starken Stich ins Violette. Im reinen Zustande besteht dieses Mineral aus:

Nickel	31,207
Antimon	68,793
	100

Beide Bestandtheile sind also zu gleichen Aequivalenten vereint; schmilzt man in diesem Verhältniss diese Bestandtheile zusammen, so erhält man eine dem natürlichen Erze in Farbe, Glanz und Sprödigkeit ganz ähnliche Legirung. Im Augenblick der Verbindung beider Metalle findet, wie dieses schon Gehlen beobachtete, eine Feuererscheinung Statt. Mit mehr Antimon wird die Legirung weiss und schmelzbarer.

(Götting. gel. Anzeig. 16. Decbr. 1833. St. 201.)

Nacrit, oder grüner Glimmer,

von Brunswick in Maira.

Der Nacrit von oben bemerktem Fundorte ist von Thomson untersucht (Annals of New-York 1828. IX.; Jahrbuch für Mineralog. von v. Leonh. u. Bronn 1833. 431.). Er fand darin:

Kieselerde	64,44
Thonerde	28,84
Eisenoxyd	4,43
Wasser	1,00
	98,71

Seybertit.

Diese neue Mineral ist von Clamson beschrieben (Annal. d. Min. III. Ser. T. II. 493; Jahrb. f. Mineralog. von v. Leonh. u. Bronn 1833. 429.). Es findet sich bei Amity, einem kleinen Dorfe im Staate von New-York, begleitet von Kalk, Hornblende, Spinell u. s. w. Es ist roth, in dünnen Blättchen durchscheinend, von 3,16 spec. Gew. und zeigt zwei Durchgänge von ungleicher Deutlichkeit. Bestandtheile:

Kieselerde	17,0
Thonerde	37,6
Talkerde	24,3
Kalkerde	10,7
Eisenoxyd	5,0
Wasser	3,6
	98,2

Phyllit.

Der Phyllit von Sterling in Massachusetts ist von Thomson untersucht worden. (Annals of New-York 1828. IX.; Jahrb. f. Mineralog. von v. Leonh. u. Bronn 1833. 430.) Es ist schwärzlichbraun ins Graulichbraune, dem Graphit ähnlich; spec. Gew. 2,886. Bestandtheile:

Kieselerde	38,40
Thonerde	23,60
Eisenoxyd	17,52
Talkerde	8,96
Kali	6,80
Wasser	4,80
	100,16

Gökumit.

Dieses zu Gökum in Upland vorkommende Mineral hat viel Aehnliches mit dem Gahnit. Ist grünlichgelb, an den Kanten durchscheinend, blättrig, von 3,74 spec. Gew. Nach Thomson (a. o. a. O.) enthält es:

Kieselerde	35,680
Kalkerde	25,748
Eisenoxydul	34,460
Thonerde	1,400
Wasser	0,600
	97,888

Zeylanit.

Den Zeylanit von Amity im Staate New-York hat Thomson (a. o. a. O.) ebenfalls untersucht. Bestandtheile:

Kieselerde	5,596
Thonerde	61,788
Talkerde	17,868
Eisenoxydul	1,564
Kalkerde	2,804
Wasser	9,980
	99,600

Allophan.

In den Friesdorfer Braunkohlenlagern bei Bonn wurde zuerst von Sack ein Mineral beobachtet, welches er als ein neues betrachtete. R. Bunsen in Göttingen hat dieses näher untersucht, und gefunden, dafs es eine Varietät des Allophans

ist. Es findet sich auf den Absonderungsflächen einer holzförmigen Braunkohle, als Ueberzug, oder in stalactitischen, meistens kleintraubigen Massen; der Bruch ist flachmuschlich ins Unebene; es ist wachsartig glänzend; bernsteingelb, oft weifslich. Durch Verwittern wird es erdig und zerreiblich. Bestandtheile:

Thonerde	30,37
Eisenoxyd	2,74
Kieselerde	21,05
kohlensaurer Kalk	2,39
kohlensaurer Talk	2,06
Wasser	40,23
Verlust	1,16
	100

Der Kalk- und Talkgehalt gehören nicht zu der Mischung des Fossils, sondern rühren von mechanisch eingesprengtem Eisenbraunspath her, welcher dasselbe in kleinen krystallinischen mikroskopischen Partikeln durchzieht. Das reine Fossil besteht daher aus:

Thonerde	32,18
Eisenoxyd	2,90
Kieselerde	22.30
Wasser	42,62
	100

(Poggend. Annal. XXXI. 55.)

Chondrodit.

Der Chondrodit von Eden in New-York ist von Thomson zerlegt worden. Er fand darin:

Kieselerde	36,00
Talkerde	53,64
Eisenoxyd	3,97
Flufssäure	3,75
Wasser	1,62
	99,98

(Zeitschr. f. Mineral. von v. Leonhard u. Brom. 1833. 679.)

Talksilikat.

Das Talksilikat von Evston in Pensylvanien ist gelblichgrün, von 3,3 spec. Gew., und enthält nach Thomson (a. o. a. O.):

Kieselerde	41,55
Talkerde	40,15
Eisenoxyd	3,90
Wasser	3,70
	99,30

Wolchonskit.

Dieses Mineral kömmt im Kreise Ochansk des Gouvernements Perm vor. Es ist derb von muschlichem unebnem Bruch, matt, zart und weich anzufühlen, seine Farbe krautgrün. In 100 Theilen enthält es nach Berthier:

Chromoxydul	34,0
Eisenoxyd	7,2
Talkerde	7,2
Kieselerde	27,2
Wasser	23,2
	98,8

Berthier hält es für wahrscheinlich, dafs dieses Mineral ein Gemenge sey von Chromoxydulhydrat und einem wasserhaltigen Silikate von Eisenoxyd und Talkerde.

(Annal. d. Min. Sec. III. T. III. 39; Poggend. Annal. XXIX. 460.)

Striegisan.

Unter dem Namen Striegisan hat Breithaupt in Schweigger-Seidel's Journal ein Mineral beschrieben, welches

er zur Ordnung der Zeolithe zählt. **Erdmann** hat dieses Mineral, in Vergleich mit dem Wavellit, einer chemischen Analyse unterworfen, und beide von gleicher Zusammensetzung gefunden. Es enthielt der

	braune Striegisan	schwarze Striegisan
Thonerde	34,906	35,392
Phosphorsäure	31,553	32,458
Eisenoxyd	2,210	1,500
Wasser	24,010	24,000
Kieselerde	7,300	6,650
Flufssäure	Spuren	Spuren
	99,973	100

Die Kieselerde, ein Theil der Thonerde und das Eisenoxyd gehören dem Mineral nicht wesentlich an. Es löst sich auch der gepulverte Striegisan in Aetzkalilauge und Salzsäure bei längerer Digestion nicht vollständig auf, sondern es bleibt eine unreine Thonerde und eisenhaltige Kieselerde zurück.

Der Striegisan ist nichts anders als ein von der Masse des Kieselschiefers, auf welchem er vorkommt, mehr oder weniger durchdrungener Wavellit. Auch gibt es Exemplare, in welchem die Verunreinigung mit Kieselschiefer so stark ist, dafs man die Masse für Kieselschiefer hätte halten können.

(Schweigger-Seidel's Journ. LXIX. 156.)

Hydroboracit.

Dieses Mineral fand sich unter einer Sammlung kaukasischer Mineralien und ist von **Hefs** in Petersburg untersucht und beschrieben. Es ist weifs, blättrig, wie blättriger Gyps; dünne Blättchen sind durchscheinend; die ganze Masse ist durchlöchert wie wurmstichiges Holz; spec. Gew. 1,9. In Wasser ist es etwas auflöslich, die Auflösung reagirt alkalisch

und gibt beim Abdampfen ein Salzhäutchen. In Salz- und Salpetersäure ist es etwas auflöslich, und beim Erkalten scheidet sich Boraxsäure ab. Bestandtheile:

Kalk	13,74	O = 3,859	8,00	1
Talkerde	10,71	4,141		
Boraxsäure	49,22		33,86	4
Wasser	26,33		23,41	3

Melanochroit.

Unter rothen Bleierzen aus Beresofsk bemerkte R. Hermann mehrere Stücke, die sich in ihren äufsern Eigenschaften wesentlich von dem gewöhnlichen Rothbleierze unterschieden, und nach der Untersuchung sich als ein basisch chromsaures Bleioxyd ergaben. Die Analyse ergab:

Bleioxyd	76,69
Chromsäure	23,31
	100

Die Formel ist also $\dot{Pb}^3 \dddot{Cr}^2$. Die Farbe dieses Minerals ist zwischen cochenill- und hyacinthroth, durch Verwitterung ins Pomeranzengelbe. Es kömmt derb vor, oder krystallisirt in rhombischen Prismen, mit zwei breiteren Flächen; die Krystalle sind klein, wenig glänzend, an den Kanten durchscheinend, geben ein ziegelrothes Pulver, sind sehr weich, wenig spröde, leicht zersprengbar; ihr spec. Gewicht ist 5,75.

Der Melanochroit findet sich auf Gängen mit Rothbleierz in einem kalkartigen Gestein in der Nähe von Beresofsk am Ural, in Begleitung von Vauquelinit, Grünbleierz, Quarz und Bleiglanz.

(Poggend. Annal. XXVIII. 162.)

Vanadinbleierz von Beresow im Ural.

Unter den auf den Goldgruben von Beresow bei Katharinenburg vorkommenden Bleierzen findet sich auch Grünbleierz, daneben auf demselben Stücke kommen auch braune Krystalle vor; beide Farben kommen zwar bei dem Grünbleierze vor, der Umstand aber, daſs man sie in der Regel nicht auf demselben Stücke antrifft, bewog G. Rose, diese braunen Krystalle näher zu untersuchen, wo er fand, daſs sie Vanadinbleierz waren.

Die Krystalle sind reguläre 6seitige Prismen, theils sehr klein, theils einige Linien groſs, kastanienbraun, stark glänzend. Vor dem Löthrohr decrepitirt dieses Bleierz; schmilzt auf der Kohle zu einer Kugel, die sich unter Funkensprühen zu regulinischem Blei reducirt, und die Kohle dabei gelb beschlägt. Von Phosphorsalz wird es aufgelöst, schmilzt damit in der äuſsern Flamme zu einem Glase, das, so lange es heiſs ist, röthlichgelb, nach dem Erkalten gelblichgrün aussieht; und in der innern Flamme zu einem Glase, das eine schöne chromgrüne Farbe hat. In Salpetersäure löst es sich leicht auf; die Auflösung gibt mit salpetersaurem Silber einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure Bleioxyd, und davon abgegossen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen braunrothen Niederschlag von Schwefelvanadium, wobei die saure Flüssigkeit bläulich gefärbt wurde. Eben so verhält sich das Vanadinbleierz von Zimapan in Mexiko.

Zu Beresow findet sich das Vanadinbleierz auf dünnen Klüften in Granit, die von Quarzgängen ausgehen, in welchen sich das Gold findet, welches in Beresow der Gegenstand des Bergbaues ist.

(Poggend. Annal. XXIX. 455.)

Polybasit.

Der Polybasit wurde zuerst von G. Rose als ein besonderes Mineral vom Sprödglaserze unterschieden. Eine neue Reihe von Analysen dieses Minerals ist von H. Rose unternommen worden:

Polybasit von Guarisamay in Mexiko.

Schwefel	17,04			
Antimon	5,09	sättigen Schwefel	1,90	Th.
Arsenik	3,74		2,40	
Silber	64,29		9,56	
Kupfer	9,93		2,53	
Eisen	0,06	(zu FS)	0,03	
	100,15			

Polybasit von Schemnitz in Ungarn.

Schwefel	16,83			
Antimon	0,25	sättigen Schwefel	0,09	Th.
Arsenik	6,23		4,06	
Silber	72,43		10,78	
Kupfer	3,04		0,77	
Eisen	0,33	(zu RS)	0,19	
Zink	0,59	(zu RS)	0,29	
	99,70			

Polybasit von Freyberg.

Schwefel	16,35			
Antimon	8,39	sättigen Schwefel	3,14	Th.
Arsenik	1,17		0,76	
Silber	69,99		10,42	
Kupfer	4,11		1,05	
Eisen	0,29	(zu FS)	0,17	

In diesen drei Polybasiten ist der Schwefelgehalt des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks zusammen ein Drittel von dem des Schwefelsilbers und Schwefelkupfers zusammengenommen, wenn man zugleich noch annimmt, dafs kleine Antheile von Schwefelzink und von Schwefeleisen mit dem Schwefelantimon und Schwefelarsenik verbunden sind. Aber zugleich zeigt sich auch, dafs Schwefelkupfer, CuS, durch Schwefelsilber ersetzt werden kann.

Der Polybasit gehört hiernach nicht zu den doppelt unterantimonicht- oder arsenichtschweflichten Verbindungen, wie der Bournonit und die Fahlerze, sondern zu den einfachen.

(Poggend. Annal. XXVIII. 156.)

Plagionit.

Dieses Mineral wurde vor mehreren Jahren von Zinken unter den Antimonerzen vom Wolfsberg am Harz entdeckt. Es kömmt krystallisirt und derb vor. Die Krystalle sind von G. Rose untersucht worden, der das Mineral wegen des schiefen Winkels seiner Axen und seiner schiefen Form überhaupt *Plagionit* nannte, von πλάγιος schief. Die Bestandtheile sind nach einer Untersuchung von H. Rose:

Blei	40,52
Antimon	37,94
Schwefel	21,53
	99,99

Es gilt dafür die Formel $\acute{P}b\,\dddot{S}b$

(Poggend. Annal. XXVIII. 421.)

Nadelerz.

Eine neue Analyse des Nadelerzes aus den Goldgängen von Beresow im Ural ist von Herrmann Frick angestellt worden. Er fand darin:

		Schwefel
Schwefel	16,61	
Wismuth	36,45	8,26
Blei	36,05	5,60
Kupfer	10,59	2,69
	99,70	16,55

(Poggend. Annal. XXXII. 535.)

Berthierit.

Das von Haidinger mit dem Namen *Berthierit* bezeichnete Mineral von Chazelles im Depart. Puy de dôme besteht nach Berthier aus 2 Atomen Antimonsulfür und 3 Atomen Eisensulfür.

Berthier hat noch zwei andere Arten dieser Verbindung bekannt gemacht. Die eine kömmt in der Grube Martouret unweit Chazelles vor. Dieses Mineral ist parallel faserig, sein Queerbruch körnig, fast matt, graublau von Farbe und besteht aus:

Antimonsulfür	84,3	Atome	4
Eisensulfür	15,7	«	3

Die andere findet sich mit Schwefelantimon und Schwefelkiesen zu Anglar im Depart. de la Creuse. Dieses Mineral ist eisengrün ins bronzefarbene, krystallinisch oder faserig. Es besteht aus:

Antimonsulfür	80,6	Atome	1
Eisensulfür	19,4	»	1

(Annal. d. Min. Sec. III. T. III. 49; Poggend. Annal. XXIX. 458.)

Sternbergit.

Dieses zu Joachimsthal in Böhmen vorkommende Mineral war bisher noch keiner chemischen Untersuchung unterworfen. Zippe in Prag hat eine solche unternommen, und gefunden, dafs der Sternbergit in 100 Theilen enthält:

Silber	33,2
Eisen	36,0
Schwefel	30,0
	99,2

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $AgS + 3FeS^2 + FS^4$.

(Poggend. Annal. XXVII. 690.)

Meteoreisen.

Mehrere Meteoreisen aus der k. k. Sammlung in Wien hat Wehrle untersucht.

Das Meteoreisen von Agram, von 7,785 spec. Gewicht, enthielt:

Eisen	89,784
Nickel	8,886
Kobalt	0,667
	99,337

Das Meteoreisen von Ellbogen zeigte 7,708 spec. Gew. Es besteht aus:

Eisen	89,900
Nickel	8,435
Kobalt	0,609
	98,944

Das Meteoreisen vom Kap, von 7,665 spec. Gew., ist zusammengesetzt aus:

Eisen	85,608
Nickel	12,275
Kobalt	0,887
	98,770

Das Meteoreisen von Lenarto hat ein spec. Gew. von 7,798. Bestandtheile:

Eisen	89,119
Nickel	8,283
Kobalt	0,653
Kupfer	0,0019
	98,0569

Kobalt und Nickel scheinen ziemlich in dem Verhältniſs von $Co\,Ni^{12}$ in diesen Meteoreisen vorzukommen, zwischen dem Eisen und Nickel aber verschiedene Verhältnisse statt zu finden, so daſs die Meteoreisen als Auflösungen einer Legirung von Nickel und Kobalt in Eisen zu betrachten seyn würden, besonders wenn obiges Verhältniſs auch in andern Meteoreisen sich constant erweisen sollte.

Die Meteoreisen enthalten also nicht allein Nickel, sondern auch Kobalt, Kupfer dagegen selten und in höchst geringen Spuren. Kobalt und Nickel finden sich darin zwar in verschiedenen Mengen, doch stehen diese zu einander in einem bestimmten Verhältniſs.

Durch gröſseres spec. Gewicht, geringere Härte, durch bedeutende Grade von Dehnbarkeit, Mangel an Theilbarkeit, Unschmelzbarkeit vor dem Löthrohre, Mangel an Kohlenstoff und Silicium, und constantes Verhältniſs der Nickel- und Kobaltmengen zeichnet sich das Meteoreisen von allen ähnlichen Kunstproducten als wesentlich verschieden aus.

(Baumgarten's Zeitschr. III. 223.)

ZWEITER ABSCHNITT.
Botanische und pharmacognostische Neuigkeiten.

I. Schriften und Abbildungen zur Kenntniss der Arzneipflanzen und vegetabilischen Droguen.

Regelmäfsig hat bis jetzt Ref. berichtet, was im Laufe des zuletzt verflossenen Jahres in dieser Hinsicht zumal in Deutschland geleistet wurde, für das gegenwärtige ist nur von der Fortsetzung des Kupferwerkes, welches die Herren Professoren Guimpel und v. Schlechtendal besorgen, Bericht zu erstatten. (Vergl. diese Annalen Bd. VIII. S. 303.)

Zweiten Bandes Heft 15 u. 16. Berlin 1833.

No. 185. Astragalus gummifer.
» 186. Ruta graveolens.
» 187. Anacyclus Pyrethrum.
» 188. Anacyclus officinarum.
» 189. Aconitum neomontanum.
» 190. Imperatoria Ostruthium.
» 191. Inula Helenium.
» 192. Anthemis nobilis.
» 193. Angelica Archangelica.
» 194. Melilotus officinalis.
» 195. Arctium Lappa.
» 196. Arctium Bardana.

Wie bei den vorigen Jahrgängen haben wir auch jetzt wieder aus dem später gelieferten Texte nachzuholen: Bei der *Krameria triandra* berichtet der Herr Verf., es komme zuweilen im Handel eine falsche Ratanhia-Wurzel vor, welche eine mehr grau gefärbte, weniger zusammenziehende Rinde mit blafsgelblich-weifsem Holze besitzt, und von welcher Einige meinen, sie könne wohl von Krameria linearis stammen,

was dagegen noch sehr der Bestätigung bedürfe. Hinzuzusetzen wäre, dafs man auch Krameria argentea Martius für die Mutterpflanze dieser untergeschobenen Drogue hielt.

Von Convolvulus Scammonia L. wird auch hier, wie von vielen andern Autoren, das Scammonium halepense abgeleitet; doch darf man nicht übersehen, dafs dieses im Grunde nur Vermuthung ist, indem zuverlässige Nachrichten, dafs gerade nur von der gedachten Winden-Art die angegebene Drogue dargestellt werde, durchaus mangeln.

Rhus radicans wird als officinelle Pflanze beschrieben und abgebildet, allein über die Synonyme derselben und namentlich über die Verbindung mit oder Trennung von Rhus Toxicodendron ist nichts Bestimmtes angegeben, doch scheint der Herr Verf. eher die Vereinigung beider nach dem Vorgange von Michaux und Hayne gelten zu lassen, obgleich Nuttall und Decandolle beide als eigene Species betrachten und Rhus toxicodendron von dem radicans dadurch besonders unterscheiden, dafs die Blätter des letztern unten behaart und immer gezahnt, die Blüthentriebe reichlicher und der Wuchs des Stammes mehr baumartig seyn soll. Rhus radicans Linn. ist demnach bestimmt als officiell anzusehen, zweifelhaft aber nur Rhus Toxicodendron dahin zu ziehen; indessen dürften beide Formen, man mag sie nun als Arten oder Varietäten ansehen, in Hinsicht ihrer Wirksamkeit einander sehr nahe stehen.

Von Rheum Emodi Wallich ist eine sehr genaue Beschreibung gegeben, und das Vaterland dieser interessanten Pflanze folgendermafsen bestimmt: In der Tartarei bis nach Ladock (37° N. Br.) auf dem Himalaya-Gebirge bis zu 16,000 Fufs Höhe, auf dem Berge Choor (30° N. Br.) bis zu 9000 Fufs, bei Gossaing Than: in Kamaon (31 — 40° W. Br.) bis zu 10,000 Fufs.

In Hinsicht der drei abgebildeten Arten von Astragalus bemerkt der Herr Verf., daſs zwar Astragalus verus die wahre officinelle Pflanze sey, doch könne man mit Gewiſsheit annehmen, daſs wenigstens früherhin auch von Astragalus creticus Traganth in den Handel gebracht worden wäre, da Tournefort selbst es an dem Strauche gesehen und beschrieben habe; von Astragalus gummifer sammle man wahrscheinlich nur schlechtere Sorten, deren schon Labillardiere zwei angibt, eine weiſse halbdurchscheinende und eine von röthlicher Farbe.

Anacyclus Pyrethrum und A. officinarum werden als besondere Species unterschieden, während Andere sie nur für Varietäten gelten lassen, eine Sache, die Ref. bereits früher in dieser Zeitschrift erörtert hat, und daher nicht wiederholen will.

Bei Gelegenheit der Beschreibung und Abbildung des Aconitum neomontanum hätten wir gar gerne gesehen, wenn der Herr Verf. der genauen Bestimmung der officinellen Aconiten besondere Aufmerksamkeit gewidmet hätte, allein die Sache ist ziemlich kurz abgethan mit der Bemerkung, es seyen zwar Verwechslungen des A. neomontanum mit andern blaublühenden Arten möglich, doch leicht zu vermeiden, überdem sey Aconitum neomontanum die giftigste Art u. s. w. *) Die Synonymie dieser letzteren wird übrigens folgendermaſsen bestimmt:

Aconitum Neomontanum Willdenow nec Wulfen.
A. Napellus Miller, Störk u. A.
A. intermedium Decandolle nec Heppe.
A. Störkianum Reichenbach.

Der wirksame Stoff der Sturmhut-Arten, sagt Herr v. Schlech-

---

*) Stimmt mit unsern Erfahrungen nicht überein; vergl. diese Annalen Bd. IV. S. 66. D. R.

tendal, ist, wie überhaupt bei den Ranunculaceen, flüchtiger Natur, der mit dem der Anemonen die gröfste Aehnlichkeit zeigt; es hätte hier aber angemerkt zu werden verdient, dafs das von Hesse entdeckte, keineswegs flüchtige Aconitin äufserst giftig wirkt, und mithin wohl vorzugsweise der wirksame Stoff des Aconitum seyn möchte, wogegen die brennende Schärfe dieser Pflanze allerdings von einem flüchtigen Princip abhängt, darum aber keineswegs einzig und allein die Heilkräfte oder schädlichen Effecte dieser Pflanzen bedingt, so dafs es also wohl denkbar ist, es könne ein eben nicht scharfes Aconitum demungeachtet ein höchst wirksames Medicament abgeben, in so ferne das Aconitin darin enthalten ist. *)

Bei Anthemis nobilis wird auf die Verwechselung der Blumen mit denen der Achillea Ptarmica, der Anthemis Cotula und A. arvensis, so wie auf die mit Matricaria Chamomilla aufmerksam gemacht; solche Verwechselungen dürften jedoch gewifs höchst selten vorkommen; aber in den Rheingegenden werden die gefüllten Blumen von Matricaria Parthenium, die man in den Gärten häufig zur Zierde zieht, *römische Kamillen* genannt, und sie haben auch allerdings dem äufsern Ansehen nach Aehnlichkeit mit den ächten der Anthemis nobilis.

Der Herr Verf. gedenkt einer eigenen Varietät der Angelica Archangelica, die dem nördlichen Deutschland eigen ist (Angelica litoralis Fries) und sich von der auf den Gebirgen vorkommenden Form durch mehr weifse (nicht grünliche) Blumen, durch stärker weichhaarige Dolden und schmälere borstenförmige Hüllblätter, die höchstens die Hälfte der Blumenstiele erreichen, unterscheidet.

---

*) Dieses haben ja schon die a. a. O. S. 72 beschriebenen Versuche bestätigt. D. R.

Der Steinklee, Melilotus officinalis, kann nach Herrn v. S. mit zwei andern gelbblühenden Arten verwechselt werden, nämlich mit *M. Kockiana*, verschieden durch Geruchlosigkeit, durch aufsteigende Stengel, durch gezahnte Nebenblätter, durch spitzere und schmälere Blättchen, durch kleinere Kronen, die nur doppelt so lang als der Kelch sind; dann mit *M. Petitpierreana*, sich unterscheidend durch aufsteigende Stengel, kürzere und breitere Blättchen, kleinere Blumen, durch den Nachen, welcher kürzer als die Flügel, durch den dreieiigen Fruchtknoten, durch die umgekehrt eiförmige, stark queerrunzliche Hülse und längliche Saamen.

Ganz passend wird hier unter Arctium Lappa die grofse und kleine Klette, Arctium majus und minus der Autoren, vereinigt und Arctium tomentosum Schkuhr unter dem Namen A. Bardana beschrieben. Die preufsische Pharmacopoe macht die Apotheker aufmerksam, sich ja vorzusehen, dafs die Klettenwurzel nicht mit Radix Belladonna vermischt ausgegeben werde, was gewifs höchst traurige Folgen haben könnte; indessen stimmt doch Ref. dem Herrn v. S. bei, wenn er sagt, diese Verfälschung werde nicht leicht vorkommen, da die Bardana so äufserst gemein, die Belladonna aber viel seltner und theurer ist.

Zweiten Bandes Heft 17. Berlin 1833.

Enthält blos folgende Gewächse:

No. 197. Artemisia Absinthium.
» 198. Artemisia vulgaris.
» 199. Artemisia Abrotanum.
» 200. Artemisia Contra.

Sehr genau gibt gewöhnlich der Herr Verf. die Standörter und Verbreitung der Pflanzen an; allein Ref. stimmt nicht bei, wenn der Wermuth durch einen grofsen Theil von Europa gemein in Wohnungen, auf Mauern u. s. w. wild wachsen soll, an dergleichen Orten ist er sicherlich nur zufällig hin-

gekommen, und sein wahres Vaterland ist nur im Norden oder auf hohen Gebirgen zu suchen, wie dies Ref. früher ausführlich nachgewiesen hat. Die Blüthezeit von Artemisia vulgaris und Abrotanum wird einförmig in den Hochsommer versetzt, allein erstere blüht bei uns schon im Juli, letztere erst im October und in kalten Jahrgängen gar nicht.

Als Mutterpflanze des Wurmsaamens ist hier blos Artemisia Contra beschrieben; vielleicht erhalten wir aber, was sehr zu wünschen wäre, noch die Abbildungen anderer hierher gehöriger Arten, namentlich der Artemisia glomerata, zumal da von dieser noch eher mit Sicherheit, als von der A. Contra der Semen Santonici*) abgeleitet werden kann. Ueber das viel besprochene Santonin, über das ätherische Oel des Sem. Cinae u. s. w. hat der Herr Verf. nichts mitgetheilt.

Dritten Bandes Heft 1 u. 2. Berlin 1834.

No. 201. Lactuca virosa.
» 202. Chaerophyllum sylvestre.
» 203. Boswellia serrata.
» 204. Thuja articulata.
» 205. Cassia lanceolata.
» 206. Cassia abovata.
» 207. Cassia obtusata.
» 208. Cinchona Condaminea.
» 209. Cinchona angustifolia.
» 210. Cinchona scrobiculata.
» 211. Cinchona ovata.
» 212. Cinchona cordifolia.

In diesem Hefte sind ohne Zweifel die Cinchonen das Wichtigste, wenn gleich auch hier wieder wenig Neues und Sicheres über die wahre Abstammung der käuflichen Chinasorten beigebracht werden konnte. Nach Original-Exemplaren von

*) nämlich Barbarici. D. R.

Chinarinden, von Ruiz eigener Hand bezeichnet, welche Herr v. Schlechtendal verglichen hat, kommt unsere Cortex Chinae regius von Cinchona angustifolia Ruiz. Da diese nun synonym ist mit Cinchona glabra R., so wird dadurch vollkommen das bestätigt, was Ref. früher deshalb mittheilte (Magaz. für Pharm. Bd. 30. S. 61 u. ff.). Auf gleiche Hülfsmittel gestützt leitet der Herr Verf. die China flava dura von Cinchona ovata R. et Pavon ab, die demnach die Cascarilla pallida Ruiz wäre.

Dritten Bandes Heft 3 u. 4. Berlin 1834.

No. 213. Cinchona magnifolia.
» 214. Tanacetum vulgare.
» 215. Apium Petroselinum.
» 216. Ferula Asa foetida.
» 217. Phellandrium aquaticum.
» 218. Cuminum Cyminum.
» 219. Copaifera gujanensis.
» 220. Copaifera Jacquini.
» 221. Copaifera bijuga.
» 222. Copaifera nitida.
» 223. Copaifera laxa.
» 224. Copaifera Langsdorffii.

Den Text zu diesen Abbildungen haben wir noch zu erwarten.

F. Göbels *pharmaceutische Waarenkunde*, mit illuminirten Kupfern. Fortgesetzt von Dr. Gustav Kunze, aufserordentlicher Professor der Medicin an der Universität zu Leipzig etc. (S. Annalen Bd. 8 S. 307.)

Zweiten Bandes Heft 7.

Taf. XXXI. Fig. 1. Radix Hellebori nigri s. Melampodii etc. Schwarze Nieswurz von Helleborus niger L.

Fig. 2. Radix Actaeae s. Christophorianae etc. Wolfswurzel u. s. w. von Actaea spicata L.

Taf. XXXII. Fig. 1. Radix Adonidis s. Hellebori nigri spurie. Böhmische Christwurzel u. s. w. von Adonis vernalis L.

Fig. 2. Radix Hellebori viridis. Grüne Nieswurzel von Helleborus viridis L.

Fig. 3. Radix Hellebori foetidi. Stinkende Nieswurz von Helleborus foetidus L.

Fig. 4. Radix Trollii europaei. Gelbe unächte Nieswurz von Trollius europaeus L.

Fig. 5. Radix Hellebori s. Aconiti hiemalis. Winternieswurzel von Eranthis hiemalis Salisb.

Taf. XXXIII. Fig. 1. Radix Asparagi. Spargelwurzel von Asparagus officinalis L.

Fig. 2. Radix Vincetoxici s. Hirundinariae Schwalbenwurzel von Cynanchum Vincetoxicum R. Br.

Fig. 3. Radix Asari. Haselwurzel von Asarum europaeum L.

Fig. 4. Radix Scrophulariae foetidae s. vulgaris. Kropfwurzel von Scrophularia nodosa L.

Taf. XXXIV. Fig. 1. Radix Galangae minor et major. Galgantwurzel von Alpinia Galanga Sw.

Fig. 2. Radix Cyperi longi s. odorati. Lange Cyperwurzel von Cyperus longus L.

Fig. 3. Radix Cyperi rotundi s. orientalis majoris. Runde Cyperwurzel von Cyperus rotundus L.

Taf. XXXV. Fig. 1. Radix Vetiveriae s. Iwarancusae. Cholerawurzel von Andropogon muricatus Retz und A. Iwarancusa Blanc.

Fig. 2. Radix Calami aromatici. Calmuswurzel von Acorus Calamus L.

Fig. 3. Radix Hermodactyli. Hermodatteln von Colchicum variegatum L.?

Die so oft verwechselte und so häufig nicht gehörig erkannte Radix Hellebori nigri ist hier nicht nur sorgfältig und genau beschrieben und abgebildet, sondern zugleich auch alle die übrigen Wurzeln, die statt ihrer sich in den Officinen vorfinden, eben so umsichtig als lehrreich erörtert, so daſs wir diese Sache ganz besonders der Aufmerksamkeit junger Pharmaceuten anempfehlen können.

Die groſse und kleine Galanga unterscheidet der Herr Verf. ohne Zweifel richtig nicht mehr als eigene Arten, er leitet ihren Unterschied nur von dem Umstande ab, daſs die Exemplare theils von älteren, theils von jüngeren Pflanzen genommen wurden *); mit der ächten Galanga werden bisweilen die Wurzelstöcke von Alpinia nutans Roxb. und pyramidata Blume untermischt; ja sogar die Radix Cyperi longi kommt bisweilen unter dem Galgant vor.

Die Radix Cyperi rotundi der Officinen leitet der Herr Verf. sowohl von Cyperus rotundus L., als auch von C. officinalis Nees ab; ja es möchten, wie er hinzusetzt, auch die Wurzeln von verwandten Cypergräsern unter gleichem Namen im Handel vorkommen.

Der Abschnitt von der Radix Vetiveriae s. Iwarancusae ist mit groſsem Fleiſse abgefaſst, wir müssen ihn der Aufmerksamkeit der Pharmacologen besonders anempfehlen.

Uebereinstimmend mit dem Ref. hält es der Herr Verf. für sehr wahrscheinlich, daſs der Calmus in Asien und einem Theile des östlichen Europa wild wachse, erst im 16ten Jahrhundert in Deutschland u. s. w. eingeführt und so allmählig einheimisch geworden sey; einen besondern Grund dieser Annahme findet der Herr Verf. auch darin, daſs Acorus Calamus in unsern Breiten höchst selten oder nie seine Früchte und Saamen zur Reife bringt.

---

*) Indessen kommt in neuester Zeit doch eine ganz verschiedene Rad. Galangae major vor. D. R.

Höchst interessant sind die Nachrichten, welche der Herr Verf. über die Hermodactyli gesammelt hat, wobei Ref. nur noch auf das in Numidien einheimische Colchicum Ritchii aufmerksam machen mufs, da die wahren Hermodatteln ehedem aus dem nördlichen Afrika eingeführt wurden.

Zweiten Bandes Heft 8.

Taf. XXXVI. Fig. 1. Radix Valerianae minoris. Baldrianwurzel von Valeriana officinalis L.

Fig. 2. Radix Valerianae majoris. Grofser Baldrian von Valeriana Phu L.

Taf. XXXVII. Fig. 1. Radix Eryngii. Mannstreuwurzel von Eryngium campestre L.

Fig. 2. Radix Cynoglossi. Hundszungenwurzel von Cynoglossum officinale L.

Taf. XXXVIII. Fig. 1. Radix Carlinae. Eberwurz von Carlina acaulis L.

Fig. 2. Radix Peucedani. Haarstrangwurzel von Peucedanum officinale L.

Taf. XXXIX. Fig. 1. Radix Bryoniae. Zaunrübenwurzel von Bryonia alba L. und dioica Jacquin.

Fig. 2. Radix Alismatis s. Plantaginis aquaticae. Wasserwegerichwurzel von Alisma Plantago L.

Fig. 3. Radix Cichorii. Wegwartwurzel von Cichorium Intybus L.

Fig. 4. Radix Anthorae. Giftheilwurz von Aconitum Anthora L.

Taf. XL. Fig. 1. Radix Chiococcae anguifugae. Schwarze Chiococcawurzel von Chiococca anguifuga et densifolia Martius.

Fig. 2. Radix Matalisita. Graue Mechoacannawurzel von Mirabilis longiflora L.

Die Annahme, dafs die Mechoacanna grisea von einer Mirabilis

abstamme, stimmt ganz mit den von dem Ref. früher in diesen Annalen mitgetheilten Notizen überein; übrigens ist das vorliegende Heft nicht nur das letzte des zweiten, die Wurzeln umfassenden Bandes, sondern vielleicht selbst (was sehr zu bedauern wäre) des ganzen Werkes. In dem dieser letzten Lieferung beigegebenen Vorworte heifst es nämlich: »Ob»gleich der Herausgeber, Saamen und Früchte der Officinen »in einem spätern Bande zu bearbeiten, den Wunsch hegte, »so mufs die Erfüllung desselben doch, bei dem Aufwande »an Zeit, den die mikroskopische Untersuchung der Saamen »erfordert, einer von Berufsgeschäften freieren Zukunft über»lassen bleiben.«

Noch sind folgende Schriften zu erwähnen:

Cours d'histoire naturelle médicale, contenant la physique médicale, la pharmacologie générale, la Chimie, la Botanique. Ouvrage public en 8 livraisons, forment chacun 1 Vol. in 8. de 300 — 350 pages avec planches. Paris 1834. 5 francs chacun.

Handbuch der angewandten Botanik, oder praktische Anleitung zur Kenntnifs der medicinisch, technisch und ökonomisch gebräuchlichen Gewächse Teutschlands und der Schweiz, von Dr. F. C. L. Spenner. Freiburg 1834. 8. 2 Abth. 5 fl. 24 kr.

Handbuch der Gewächskunde zum Selbststudium, oder Beschreibung sämmtlicher pharmaceutisch-medicinischer Gewächse, welche in den Pharmacopöen der gröfseren deutschen Staaten aufgenommen sind, von Dr. E. Winkler. Leipzig 1834. Magaz. für Industrie. 7 fl. 12 kr.

Anleitung zur Kenntnifs sämmtlicher in der Pharmacopoea borussica aufgeführten officinellen Gewächse, nach natürlichen Familien; von Karl Sigismund Kunth, Prof. in Berlin etc. Berlin 1834. Verlag von Dunker in Humblat. 4 fl. 48 kr.

II. Nachrichten von einzelnen Arzneipflanzen und aus dem Gewächsreiche stammenden, zum medicinischen Gebrauche dienenden Droguen.

Gummi Senegal.

In der Flora von Senegambien der Herren Leprieur und Perrottet wird der Baum oder Strauch, der das Senegal-Gummi liefert, *Acacia Verek* genannt und t. 56 abgebildet; schon Adenson beschrieb ihn unter diesem Namen, der um so passender ist, da ihn auch die Neger Verek nennen; er ist übrigens synonym mit Mimosa senegalensis Lamark und verwandt mit Acacia albida Decandolle, wozu Acacia Senegal Willd. gezogen wird, aber dabei die Linneische Pflanze dieses Namens ungewifs bleibt.

Die Acacia Verek ist ein buschiges, nur 15—20 hohes Bäumchen, das an sandigen trocknen Orten wächst. Die Wälder des wilden Gummibaums befinden sich besonders im Norden vom Senegal, und werden jedes Jahr von den Mauren durchstreift, um das Gummi einzusammeln. Sie wenden dazu ihre Gefangenen an, welche, so lange sie damit beschäftigt sind, ganz von diesem Gummi leben müssen. Die Sammelzeit ist im December, zwei Monate nach den anhaltenden Regengüssen, die vom Juli bis in den October fortdauern. Während der Regenzeit erweicht sich die Rinde des Gummibaums; bei der schnell darauf folgenden Trockenheit aber bekommt sie Risse, aus welchen das Gummi hervorquillt. Schon zu Adanson's Zeit, also um die Mitte des 18ten Jahrhunderts, belief sich die Menge, welche davon jährlich auf die verschiedenen Gummimärkte am Senegal gebracht wurde, auf 30,000 Centner. Das Gummi von A. Verek ist weifs, aufsen runzlich, innen glasig, und kommt in unregelmäfsigen kleineren und gröfseren Kugeln vor.

Acacia Adansonii, der Gommier rouge Genaké des Adan-

son, liefert eine Gummisorte, welche röther ist als die vorige und häufig mit ihr gemischt wird. Thonning und Schumacher nennen diese Art Mimosa adstringens, wegen des Gebrauchs, den man von den unreifen Früchten zum Gerben macht. Mit ihnen wird das Leder gegerbt, das zu Maroguin verarbeitet wird. Auch *Acacia arabica Willd.*, A. nilotica Dec. Gommier rouge, Neb-Neb von Adanson liefert eine grofse Menge von röthlichem Gummi, das nach der Regenzeit von dem Stamme und den Zweigen herabläuft, aber nicht eingesammelt wird. Die Früchte dienen gleichfalls zum Gerben.

(Literaturblätter zur botanischen Zeitung. 1834. S. 13.)

Gummibäume von Sanct Helena.

Es sind deren fünf, die sämmtlich in die Familie der Compositen und in die von Decandolle neu aufgestellte Gattung *Commidendron* gehören, deren charakteristische Merkmale folgende sind:

Capitulum multiflorum heterogamum: Flor. radii 1—serialibus ligulatis foemineis, radii tubulosis hermaphroditis 5 dentatis. Receptaculum nudum angustum. Involucrum imbricatum, squamis linearibus pauciseriatis acuminatis. Antherae ecaudatae appendiculatae. Stylus Asterearum. Achaenium erostre compresso-planum glabrum. Pappus 1—serialis pilosus scaber.

Die Einwohner der gedachten Insel nennen die Bäume nach dem Producte, das sie liefern, Gumwood; Roxburgh brachte diese 5 Gummibäume zerstreut zu den Gattungen Aster, Conyza und Solidago: den beiden letzten Gattungen kommen sie am nächsten, gehören aber wie diese selbst in den Stamm der Astereen. Jene 5 Arten sind: Solidago rotundifolia Roxb. und spuria Forster, die eine kleine Unterabtheilung mit glatten Blättern und an der Spitze ästigen Blumenstielen bilden; dann Conyza gummifera Roxb., robusta Roxb. und rugosa Aiton (Aster glutinosus Roxb. et Burch), die eine zweite Unter-

abtheilung bilden mit filzigen Blättern und einfachen oder nur an der Basis ästigen Blumenstielen.

(Archives de Botanique. Octobre 1833. p. 334.)

Gewürzblumenbaum von Chili.

Dieser interessante Baum wächst bei Valparaiso in Chili und wurde kürzlich von Hooker unter dem Namen *Acacia Cavenia* beschrieben, doch war er schon früher dem Molina bekannt, der ihn Mimosa Cavenia nannte. In seinem Vaterlande nennt man ihn Espina, und seiner gelben, aufserordentlich stark und angenehm riechenden Blumen willen trägt er auch den Namen Flor de Aroma. Der Baum ist der Acacia revoluta und eburnea sehr nahe verwandt, seine Früchte aber noch nicht bekannt.

(Presl Repertorium botan. systemat. p. 9.)

Balsambaum von Chili.

Es wächst auf der Westseite von la Cuesta de la Dormida in Chili. Molina nannte den Baum Mimosa balsamica. Bertero und Hooker beschrieben ihn unter dem Namen *Adesmia balsamica;* er liefert einen ungemein stark und lieblich riechenden Balsam, der für ein höchst wirksames Mittel zur Heilung der Wunden gehalten wird.

(Presl. Daselbst p. 7.)

Mekkabalsam.

Ueber dieses kostbare Arzneimittel theilte der K. Würtemb. Stabsarzt Dr. Sontheimer höchst interessante Nachrichten aus dem Arabischen des Abdallatif mit (Hecker literar. Annalen Nov. 1833. S. 333), sie sind aber nicht wohl eines Auszugs fähig und in einem eigenthümlichen schwülstigen orientalischen Stil abgefafst.

Purgirender Zweizahn von Otaheiti.

Es ist dies eine Pflanze aus der Familie der Compositen, welche Hooker kürzlich unter dem Namen *Bidens paniculata* beschrieb; sie wächst staudenartig und hat gegenüber-

stehende langgestielte, lanzettförmige, glatte, am Rande gesägte Blätter, kleine Blümchen, und die Früchte sind wie bei unsern deutschen Arten mit zwei borstigen Zähnen versehen. Auf Otaheiti heifst die Pflanze Motu; die Eingebornen benutzen ein Decoct derselben mit Cocossaft gemischt als Abführungsmittel.

(Presl. Repertor. Vol. I. p. 26.)

Nordischer oder Sitka-Baldrian. *)

Valeriana sitchensis: caule erecto glabro ad internodia piloso; foliis inferioribus trisectis, superioribus pinnatisectis bijugis, segmentis ovatis acuminatis grosse dentatis, corymbo dense contracto.

Diese interessante Pflanze findet sich auf den Gebirgen der Insel Sitcha. Ihre ausdauernde faserige Wurzel hat einen widerlichen und viel stärkeren Geruch als der des gemeinen Baldrians; die Einwohner der Insel (Caloschis genannt) schätzen sie als ein höchst kostbares Arzneimittel.

(Presl. Repertor. Vol. I. p. 315.)

Delphinium officinale Wenderoth.

Herr Prof. Wenderoth in Marburg bemerkt, man bekomme gewöhnlich unter dem Namen Delphinium Staphis agria aus den Gärten die Saamen von Delph. pictum Willd. oder auch von D. Requienii Decand.; der wahre von Staphis agria sey aber doppelt gröfser, grau oder graubraun, jener von D. Requienii noch überdem schwarz. Endlich gelang es dem Herrn Prof. W. aus Apothekersaamen die Pflanze zu erziehen, und siehe da, diese war auch nicht Delphinium Staphis agria z. B. der Düsseldorfer Sammlung von Abbildungen,

---

*) Die Insel Sitka liegt an der Nordwestküste von Amerika unter 57° nördlicher Breite in dem Meerbusen, den die Engländer Norfolksund nennen. Die Vegetation dieser Insel untersuchte vor Kurzem Bongard und brachte 222 Pflanzen-Species von da mit nach Rufsland.

sondern eine eigene neue Art, die er folgendermaßsen charakterisirt:

D. officinale: villosum et villosum-glanduliferum: caule simpliciusculo: foliis urceolato-palmatis 5—7 lobis, lobis inciso-dentatis laciniisve integerrimis acuminatis, pedunculis bracteolas floresque longe superantibus. Floret versus autumnum.

D. Staphis agria hat gleichfarbig hellblaue Blumen, D. officinale aber violett gelblichgrün schattirte, fast wie D. pictum, nur lebhafter und schöner und in allen Dimensionen größser. Die Hauptverschiedenheit findet jedoch Herr Prof. W. in der Art der Behaarung und der Form der Blätter. Jene besteht aus doppelten Haaren aller Theile: langen gerade abstehenden Seiden- und dazwischen stehenden kleinen Drüsenhaaren. Die handförmigen Blätter sind mehr oder weniger concav, mit langgezogenen ganzrandigen Schlitzen, und nur die untern Blätter haben kürzere mehrtheilige Lappen.

(Pharm. Centralblatt 1834. 2. S. 812.)

Folia Bucou.

Bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Breslau theilte Herr Prof. Retzius aus Stockholm aus der Tidskrift för Läckareoch Pharmaceuter No. 1. Januar 1833. aus einem Aufsatze Wahlenberg's die Notiz mit, daſs die sogenannten langen Bucco-Blätter nicht, wie man irrig geglaubt, von Diosma serratifolia, sondern von *Empleurum serrulatum Aiton* herstamme, da es ihm geglückt, unter den im Handel hergebrachten Buccublättern einen Zweig zu erhalten, an welchem sowohl jene (langen) Blätter, als auch Kapseln befindlich waren, aus welchem sich ergab, daſs die Pflanze zur Gattung Empleurum gehöre.

(Flora oder botan Zeitung. 1834 1. S. 36.)

Folia Sennae indicae.

Herr Boue, Ex-Director der Garten-Anlagen und Culturversuche des Pascha von Aegypten, machte auf Befehl dieses letzteren mehrere Reisen in die an Aegypten grenzenden Provinzen von Asien. Im glücklichen Arabien traf er die *Cassia obovata* im wilden Zustande sehr reichlich an, dort sammelt man sie und versendet sie in grofsen Quantitäten nach Indien, von wo sie nach Europa gebracht werden.

(Annales des Sciences naturelles, Février 1834. p. 84. de la partie botanique.)

Ostindischer Salbei.

Bentham beschrieb diese Labiate unter dem Namen *Meriandra bengalensis;* es ist eine strauchartige Pflanze, deren Stengel oft armsdick wird, während die Blumen klein bleiben, wie am Quendel oder Thymian. Ihre Blätter riechen und schmecken viel stärker als jene von Salvia officinalis, durchdringend kampherartig; sie werden als ein aromatisches belebendes Mittel benutzt und darum häufig in den Gärten gezogen.

(Kosteletzky medicin. Flora III. p. 753.)

Ostindische Krausemünze.

Als solche wird in ganz Hindostan *Mentha Pudina Hamilton* cultivirt, und gleich der gewöhnlichen Mentha crispa angewendet; sie ist ganz kahl, hat einen aufsteigenden Stengel, festsitzende herz-eiförmige, wellige, zerrissen-gezähnte Blätter, längliche, etwas schlaffe Aehren, pfriemige Deckblätter und fast gar nicht ausgerandete obere Corallenzipfel.

(Kosteletzky a. a. O. p. 757.)

Cyclostegia strobilifera Bentham.

Auch dieses ist eine ostindische Labiate, im Aeufsern einer Mentha sehr ähnlich, allein durch den zapfenförmigen Blüthenstand bedeutend verschieden; ihre Blätter riechen sehr

stark aromatisch und werden wie bei uns Herba Melissae oder Herba Menthae piperitae angewendet.

(Kosteletzky a. a. O. p. 761.)

Indische Opiumsorten.

G. Smytton macht auf mehrere indianische Sorten Mohnsaft aufmerksam, die bisher in Europa gar nicht bekannt, aber dem türkischen Opium vorzuziehen sind. Von den ostindischen Sorten kannte man bisher nur den weniger guten bengalischen Mohnsaft, jener aus den Malwa-Districten ist bisher noch nicht nach Europa gekommen.

Nach angestellten Versuchen enthält der bengalische Mohnsaft im Durchschnitt 2 pCt. Morphium, der von Malwa 3 pCt., nach andern Versuchen sogar 4 pCt. Die gröfste Menge des aus bengalischem Mohnsaft gewonnenen Morphiums betrug 3¾ pCt., aus dem von Malwa 6 pCt. Der Verf. glaubt aber, dafs das reine wässerige Extract ein besseres Criterium für die Kräfte des Opiums abgebe, als die Versuche mit dem Morphium, da die medicinischen Kräfte und unterscheidenden Eigenschaften sich besonders im wässerigen Extracte vorfinden, und das Verhältnifs des Morphiumgehalts sich nach der Menge des Extractivstoffs richtet. Der bengalische Mohnsaft liefert im Durchschnitt 59 pCt. spirituöses und 44½ pCt. wässeriges Extract, der Malwa-Mohnsaft 69½ pCt. spirituöses und 61 pCt. wässeriges Extract, der türkische aber 57 pCt. Extract. Es liefert daher der türkische Mohnsaft 13 pCt. wässeriges Extract mehr als der bengalische, und 4 pCt. weniger als der Malwa-Mohnsaft. In den übrigen Bestandtheilen, Harz, Gluten und erdigen Substanzen, findet keine grofse Abweichung statt. Der Verbrauch des Malwa-Opium ist in Indien und in China so grofs, dafs es bisher nicht nach Europa gelangte, da namentlich die Chinesen es viel höher als den

bengalischen Mohnsaft bezahlen. Im Jahr 1830 wurden 12,000 Kisten oder 480,000 Pfund ausgeführt.

In Malwa findet man auf einem und demselben Felde weifsen, rothen, purpurrothen und bunten Mohn. Die Eingebornen ziehen den purpurrothen vor *), doch rührt dies nur von den dickern und stärkern Kapseln her, was die Operation des Anstechens erleichtert. Durch nebliges und feuchtes Wetter während des Einsammeln des Saftes wird die Menge und Güte desselben verringert.

Vier Monate nach dem Säen sind die Mohnkapseln grofs genug, um pungirt zu werden. Man macht diese Operation in Malwa mit einem kleinen dreizackigen Instrumente, dessen Spitzen etwa 1/4 Zoll von einander stehen. Mit diesem werden 3 gleich lange Einschnitte in die Kapsel nach oben gemacht; man sticht sie Abends an, wenn man den Saft am andern Morgen einsammeln will.

Gewöhnlich theilt man das Feld in 4 Theile, und sticht in einem alle reifen Pflanzen an, während man in einem andern, in dem die Kapseln schon am vorigen Tage angestochen worden waren, den Saft einsammelt, was den gröfsten Theil der Zeit wegnimmt; am Abend pungirt man dann den dritten Theil. Auf diese Weise ist der Saft in 4 Tagen auf dem ganzen Felde einmal gesammelt, und die zuerst angestochenen Kapseln können nun zum zweitenmale angestochen werden; an grofsen Kapseln kann die Operation 4, an kleineren 3mal wiederholt werden. Die milchige Ausschwitzung wird mit einem stumpfen, 4 Zoll langen, 2 3/4 Zoll breiten, gut geölten Messer von der Kapsel abgestrichen. Wenn eine ziemliche Menge Saft sich an den Rand gehängt hat, so wird er mittelst des Zeigefingers der linken Hand hinten auf das Blatt

*) Also wohl eine Varietät mit schwarzem Saamen. *D.*

des Messers geschoben, bis der Sammler ein hinlängliches Quantum hat, das er nun in ein Gefäfs, das ein wenig Leinöl enthält, thut; dadurch bleibt der Mohnsaft unverändert, und es verflüchtiget nichts. Man giefst hernach das Oel ab, und schüttet den Mohnsaft in irdene Töpfe (ghurras); er heifst nun bei den Eingebornen Chelk. In diesem Zustand läfst man ihn bis zur Regenzeit (October oder November) und formt ihn dann in Kuchen, obgleich die ärmern Kaufleute und Bauern dies schon gleich nach der Erndte thun.

Das Formen der Kuchen mufs einem erfahrenen Manne überlassen werden. Man breitet in einem trockenen luftigen Zimmer Matten und trockene Blätter aus, und rollt nun den gut unter einander gerührten Saft in flache, runde, dicke, selten regelmäfsig geformte Kuchen aus; man gebraucht die trockenen Mohnblätter, damit der Saft nicht an der Hand kleben bleibt; man legt dann die Kuchen auf die Matten und Blätter zum Trocknen, bedeckt sie oben wiederum mit Blättern, läfst aber keine Sonne hinzukommen; sie werden dann und wann umgewendet, und können nach 2—3 Monaten verkauft werden. Indessen läfst man sie häufig länger liegen, wo sie dann im Preise steigen.

(Aus Transactions of the medical and physical society of Calcutta Vol. VI. Calcutta 1833, und Gerson u. Julius Magazin der ausländ. Literatur der gesammten Heilkunde, Jan. u. Febr 1834 p 166 u. d. f.)

Ramtilla-Oel.

Herr A. P. Decandolle las bei der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf eine Notiz über das gedachte Oel vor, welches nach dem Sesam-Oel das verbreitetste in Ostindien ist; man kennt es da unter verschiedenen Namen, die gebräuchlichsten sind Ramtilla- oder Werinnua-Oel; man erhält es aus den Saamen einer in die Familie der

Compositen gehörige Pflanze, die nur unvollständig von verschiedenen Autoren bezeichnet worden ist; sie kommt vor unter den Namen Verbesina sativa Sims., Bidens Ramtilla Wall., Helianthus oleifer Wall., Buphthalmum Ramtilla Hamilt. u. s. w. Bei genauer Untersuchung findet es sich, dafs diese Pflanze zu keiner der gedachten Gattungen gehört, sondern eine eigene ausmacht, die Herr Decandolle *Ramtilla* nennt; diese neue Gattung ist dem Helianthus verwandt, unterscheidet sich aber durch die Frucht, die gar keinen Pappus hat; sie weicht noch ferner, so wie von allen nahe stehenden Gattungen dadurch ab, dafs die Corollen aufserhalb mit zwei ringförmigen gegliederten Haarbüscheln versehen sind, wovon sich der eine an der Basis, der andere kleinere am Eingang der Röhre (à la gorge) befindet. Die Abbildung und Beschreibung dieser Pflanze mit ihren Varietäten wird in dem 6ten Bande der Verhandlungen der Genfer Gesellschaft erscheinen.

(Bibl. univ. Nov. 1833. p. 335.)

Indigo.

Herr A. Ure gibt in dem Quarterly Journal of Science 1830. Jan.—März p. 160 u. d. f. interessante Nachrichten von diesem Pigment, welche Herr Apotheker Beilschmied in das Deutsche übersetzte, woraus wir einige Notizen entnehmen.

Die besten Indigsorten liefern Indigofera pseudo-tinctoria, I. Anil, I. argentea; jener in Quatimala kommt von I. disperma und mexicana. Die Indigo-Materie befindet sich nur in oder dicht unter der Oberhaut der Blätter, und am reichlichsten, wenn die Pflanze blüht; etwas später ist das Product schöner, aber weniger im Betrag; weiterhin erhält man viel weniger und von schlechter Beschaffenheit. Die Pflanze

gibt dem Urin und der Milch der Kühe, die mit den Blättern gefüttert werden, eine blaue Färbung. *) Nach Weston dauert die Entwickelung des blauen Pigments auch in den trockenen Blättern fort.

Bei der Indigbereitung werden die Blätter theils frisch, theils getrocknet angewendet; man übergiefst sie mit heifsem Wasser, und schlägt die Brühe mit Schaufeln, was zur Indigbildung beitragen soll; die Flüssigkeit läfst man zur Gährung stehen und zwar so lange, bis sie grün geworden ist und ein kupferrothes Häutchen absondert. Diese Veränderungen bei der Gährung müssen sorgfältig abgewartet und beobachtet werden, denn wenn sie zu rasch vor sich geht, so wird nicht allein etwas vom Indigblau wieder zerstört, sondern es werden auch dem Niederschlage fremde Pflanzenstoffe beigemengt; erfolgt sie aber zu schwach, so bleibt das Pigment unausgezogen oder unentwickelt.

(Flora oder botan. Zeitung 1834. 1. Beiblätter p. 82.)

Radix Mong-Kautu.

Nach dem Berichte des Herrn Carl Reichel kamen von dieser Wurzel 3 Kisten mit einem Schiffe von Batavia. Sie wird als ein dem Krapp ähnliches Farb-Material angekündigt und besteht aus dünnen, unregelmäfsigen, gebogenen, einige Zoll langen und wenige Linien dicken Längsschnitten. Die Oberhaut ist dünn, gelblich, ziemlich eben oder mit Queerrissen versehen. Auf dem Bruche ist sie zimmtfarben

*) Auch in Deutschland beobachtete man öfters blaue Kuhmilch und selbst dergleichen Schafmilch, die demnach wohl auch von dem Genusse gewisser Leguminosen, die ein blaues Pigment enthalten, entstanden seyn kann; auf Lotus corniculatus, die Arten von Orobus u. s. w. ist besonders aufmerksam zu machen.

oder chocoladebraun. An Gewicht ist sie sehr leicht, geruchlos, jüngere Stücke schmecken zusammenziehend, ältere mehlig und hinterher etwas salzig. Mit Wasser ausgezogen liefert sie Extractivstoff, dann mit Weingeist behandelt ein safrangelbes Pigment, das von Säuren nicht verändert, von Alkalien carmoisinroth, von Alaun orange, von Alaun und Kaliüberschufs schön rosenroth, von Zinksolution gelb gefällt wird.

Radix Martelli.

Von derselben kamen vier Kisten aus Canton; sie wird in China als Gewürz zu Speisen benutzt, und kommt vielleicht von Kaempferia Galanga. Es sind scheibenförmige Queerdurchschnitte der Wurzelknollen von 2 — 3 Linien im Durchmesser und 1 — 4 Linien Dicke. Die Epidermis ist graubräunlich, runzlich und mit Fasern besetzt; die Schnittflächen sind schmutzig weifs, mehlartig, fein punktirt. Der Bruch körnig, rein weifs. Der Geruch ist höchst durchdringend gewürzhaft, cardamomartig; der Geschmack der Epidermis ist brennend gewürzhaft, der des Parenchyms mehlig, bitterlich scharf aromatisch. Die Wurzel enthält 60 pCt. Satzmehl, sehr wenig harzigen Extractivstoff und ein ätherisches weifses Oel vom feinsten Cardamomgeruche.

Stipites Hoaku.

Zwei Kisten davon kamen aus China. Es sind cylindrische holzige Stengel von $^3/_4$ Fufs Länge, von 6 — 15 Linien im Durchmesser. Die Rinde ist $^1/_2$ — 2 Linien dick, schwammig korkartig, runzlich, matt graubraun, oft mit Lecidea parasema und andern Flechten bedeckt. Die Marksubstanz gleicht in ihrer Structur der Pareira brava, auch ist die Drogue sehr leicht, sie schmeckt schwach bitterlich aroma-

tisch. Herr Apotheker **Lind** in Bremen soll dieselbe Drogue auf anderm Wege mit der Benennung *Eupatorium Huako* erhalten haben.

Auch **Pfaff** erhielt dieses Mittel, das aus Vera Cruz gekommen seyn soll; er beschreibt ihre Textur rohrartig, und meint deshalb, dafs sie von einer Wasser- oder Sumpfpflanze abstamme; sie schmeckt nach ihm kräftig bitter, und riecht stark, wie Semen Phellandrii. Nach vorläufigen Versuchen enthält sie: Stärke, eisengrünfärbenden Gerbestoff, bittern Extractivstoff, unlöslich gewordenen Extractivstoff, ein eigenes Balsamharz, ein eigenes Hartharz, vielleicht einen eigenen Iod entfärbenden Stoff, eine freie Säure oder ein saures Salz, eigenthümliches ätherisches Oel.

(Pharm. Centralblatt 1833. 2. p. 840.)

Officinelle Weiden des nördlichen Amerika.

Als solche dienen vorzugsweise nachstehende, dort einheimische Arten:

a. *Salix nigra Marshal.* Die schwarze Weide; es ist ein Baum von 20—30 Fufs Höhe, dessen Aeste eine schwarz- oder braunrothe Rinde haben und in der Jugend brüchig sind.

b. *Salix conifera Mühlb.* Die Zapfen-Weide; sie hat ihren Namen von den häufig daran vorkommenden zapfenförmigen Auswüchsen, von dem Stiche eines Insectes herrührend; die Rinde der Aeste ist braun, die lanzettförmigen Blätter oben kahl, unten filzig. Sie dürfte unserer Salix aurita nahe kommen.

c. *Salix eriocephala Michaux.* Die wollköpfige Weide; sie steht der Salix Caprea nahe und ist besonders der Provinz Illinois eigen; sonst ist sie besonders durch ihre amenta ovalia confertim villosissima, wie **Michaux**

sagt, ausgezeichnet, und diesem Umstande verdankt sie auch ihren Namen.

Officinelle Eiche des nördlichen Amerika.

Nordamerika ist sehr reich an eigenen Arten der Gattung Quercus; zum medicinischen Gebrauche wird aber vorzugsweise die Rinde der *Quercus alba L.* benutzt, eben so deren Früchte, welche süfser seyn sollen als die der andern dort vorhandenen Arten.

Officinelle nordamerikanische Pappel.

Zum medicinischen Gebrauche dient, zumal gegen Wechselfieber, die Rinde der in Canada einheimischen *Populus tremuloides Michaux.* Wie schon der Name sagt, hat der Baum grofse Aehnlichkeit mit unserer gemeinen Zitter-Pappel. Michaux gibt davon folgende Definition: P. foliis parvulis suborbiculatis, abrupte acuteque acuminatis, serrulatis, margine pubescentibus.

Neu entdeckte Harz- und Weihrauch-Bäume.

Herr Bertero fand diese höchst interessante baumartige Syngenesisten auf der Insel Juan Fernandez, wo auch die seltsame Rea wächst und in dieselbe Abtheilung der Compositen gehört.

Jene theils ein Harz, theils eine Art von Olibanum liefernde Gewächse gehören in die neuen Gattungen *Balbisia* und *Robinsonia;* es sind kleine, 10 — 15 Fufs hohe, ästige Bäume mit grauer Rinde und mit Narben bezeichnet, die von den abgefallenen Blättern herrühren. Die Einwohner ziehen aus diesen Bäumen ein Harz, das zur Arznei benutzt wird und in Peru so wie in Chili in grofsem Ansehen steht; jenes, welches man von der Balbisia erhält, liefert ein angenehmes Rauchwerk. Das der Robinsonia dient insbesondere

um ein Pflaster daraus zu bereiten, das man gegen das halbseitige Kopfweh rühmt. Die Arten von Robinsonia nennt man in Chili Resino oder Resinello, und jene von Balbisia sind unter dem Namen Resino Imbra oder Incienso bekannt; Benennungen, die deutlich auf den Nutzen und Gebrauch der Producte, welche sie liefern, hindeuten.

Das Harz findet sich bei diesen Bäumen in ähnlichen Behältern oder Gängen wie bei den Coniferen; das Holz der jungen Aeste ist gelb und von einer eben so gefärbten Markröhre durchzogen.

Zu nennen sind besonders:

Balbisia Berterii: ramulis epidermide purpurea vestitis, foliorum lapsorum cicatricibus crassiusculis obscure triangularibus notatis, foliis lineari-lanceolatis, basi integris, a medio usque ad summum apicem dentatis; pedunculis pyramidatis, folia superantibus; involucris foliolis glabris, flosculis brevioribus; acheniis pilis rufis vestitis.

Balbisia Dec. Arch. de Bat. II. p. 333. Ingenhousia. Bert. Mss.

Hab. in silvis seniis praeruptisque montium editiorum. Floret Aprili — May.

Vulgo Resino-hembra, Incienso.

Robinsonia thurifera: ramis cicatriculis semiannulatis, foliis pollices 5 circiter longis 1 latis lineari-lanceolatis acuminatis integris, nervis secundariis distantibus margine laxe reticulatis; inflorescentia paniculaeformi multiflora, floribus congestis; involucris lin 1 longis campanulatis; ligulis subintegris; pappo sub 5 setosi; acheniis 10 costatis.

Senecio thurifer Bert. Mss.

Hab. in silvaticis petrosis editioribusque montium. Floret Aprili. — Vulgo Resino.

Noch wird beschrieben eine Robinsonia macrocephala, R. Gayana und R. gracilis, vulgo resinello.

Man sehe die Nachrichten des Herrn Decaisne in den Annales des Sc. naturelles, partie botanique Vol. I. Janv. 1834. p. 16—30. mit Abbildungen.

Weihrauchpflanze aus Chili.

An die eben genannten so ausgezeichneten Syngenesisten schliefst sich passend *Helianthus thurifera Molina* an, auch unter dem Namen Tithonia glutinosa vorkommend. Die Pflanze wächst auf den Hügeln um Valparaiso in Chili. Nach Hooker heifst sie Helianthus glutinosus. Derselbe charakterisirt sie folgendermafsen:

H. glutinosus; caule herbaceo erecto ramoso angulato, foliis alternis brevissime petiolatis ovato-lanceolatis penninerviis reticulatis, interioribus repando dentatis, superioribus integerrimis, corymbis multifloris foliosis, involucri foliolis lanceolatis squarrosis.

Sie wird 4—6 Fufs hoch und hat das Ansehen einer Grindelia. In Chili nennt man sie Marovilla, und braucht das von ihr ausschwitzende Harz zum Räuchern in den Kirchen.

(Presl. Repertor. botan. system. I. p. 14.)

Resina-Copal.

Herr J. Wilson Neil in London liefert von dem Copal folgende Notizen. Das beste kommt von Sierra Leone in Afrika; man erhält es von da in Stücken von der Gröfse kleiner Kartoffeln, die mit einer rauhen staub- oder thonartigen Substanz überzogen sind, es mufs deshalb Stück für Stück mit scharfen Feder- oder Rasirmessern abgeschabt und gereinigt werden, worauf man es in drei Sorten abtheilt. Die feinsten und blassesten Stücke heifsen Kutschkastengummi

(bogy-gum), die zweite Sorte Wagengummi (carige-gum), die dritte, schlechteste, die blos den Abgang enthält, dient zur Bereitung des Goldgrundes und des schwarzen Lackes.

Dem afrikanischen Copal ist der südamerikanische ähnlich, aber die Stücke sind gröfser und lange nicht so gut, ja kaum ⅛ von dem werth, was das afrikanische, so dafs nur ein kleiner Theil oft davon schmelzbar ist. Ganze Kisten voll davon sind oft keinen Heller werth, und das wenige, was sich Brauchbares darin findet, taugt nur zu sehr wohlfeilen Firnissen (? d. R.).

Die dritte Art Copal wird nie für sich, sondern immer unter dem Gummi Animae eingeführt. Die Stücke sind sehr grofs, blafs, hart, undurchsichtig, schmelzen und erhärten gut, und geben vortrefflichen Firnifs.

Resina Anime.

Nach demselben Herrn Neil kommt alles Animae aus Ostindien, und wird in Kisten versteigert, die 3—5 Centner wiegen. Das beste ist das in grofsen, blassen, abgeschabten Stücken bestehende. Es wird aber auch eine, um ⅕ wohlfeilere Sorte eingeführt, die nicht abgeschabt, sondern dadurch gereinigt wurde, dafs man es in starkes Kali legte, dann abrieb und zuletzt mit Wasser abwusch. Sonst wird das Animae auch in dieselben Sorten eingetheilt, die oben bei dem Copal angegeben wurden. *)

(Dingler polytechn. Journal Bd. 52. p. 279—302.)

Oenothera biennis.

Der Apotheker Diat-Chicoisneau macht die Bemerkung, dafs das Kraut der gemeinen Nachtkerze nicht nur ein vortreffliches Futter für Schafe und Rindvieh abgebe, sondern es könnten auch die Wurzel nebst den Blättern so gut

*) Dafs hier von Copal die Rede ist, der in England Anime genannt wird, ersieht man aus der Beschreibung. D. R.

wie Althaea officinalis und Malva silvestris als ein schleimiges Mittel angewendet werden; ja er glaubt, die Oenothera übertreffe noch die genannten Malvaceen an Schleimgehalt. Ueberdem will derselbe noch ein eigenes Princip in der Oenothera aufgefunden haben, das er *Oenotherin* nennt, die Bereitungsart zwar angibt, aber die Eigenschaften auf eine Art angibt, dafs über die Natur dieses angeblich neuen Stoffes nicht wohl geurtheilt werden kann.

(Pharm. Centralbl. 1834. 2. p. 792.)

Urtica urens und dioica.

Die Saamen *) dieser allbekannten Nessel-Arten empfiehlt der würtemb. Oberamtsarzt Dr. Faber als ein Mittel gegen Ruhren und Diarrhöen, und sagt, dafs dieses Volksmittel in der Gegend von Schorndorf häufig und mit Nutzen gebraucht werde. Man weifs, dafs in früheren Zeiten die Saamen zumal der Urtica pilulifera L., durch ihren Gehalt an Schleim ausgezeichnet, officinell waren und schon von den griechischen Aerzten benutzt worden sind.

(Grofsh. Bad. landw. Wochenblatt 1834. No. 34. p. 269.)

Crocus vernus.

Man hat bis jetzt nur vorzugsweise die Narben des Crocus sativus in der Arzneikunst angewendet, voraussetzend, dafs die des auf den Alpen wildwachsenden Frühlingssafrans keine Heilkräfte besitzen; die Versuche des Herrn Dr. Mercier zu Rochefort scheinen jedoch das Gegentheil zu beweisen, indem er auch die Stigmata des *Crocus vernus* in manchen Fällen mit Nutzen anwandte, wo man sonst den Crocus orientalis zu geben pflegte. Vier Pfund Blumen des Frühlingssafrans liefern 4 Unzen trockene Narben, die nur 2 Franken kosten, und also bei weitem wohlfeiler sind als der käufliche Crocus. Die Stigmata des Crocus vernus sind

*) d. i. die Frucht mit der kelchartigen Hülle umgeben. D. R.

goldgelb, bitter schmeckend, etwas scharf, aber nicht aromatisch wie der wahre Safran.

(Annales scientifiques de l'Auvergne, Sept. et Oct. 1833. p. 371 ff.)

Smilax Macabucha Mérat.

Diese neue Art ist auf den Philippinen zu Hause und dient dort als ein geschätztes Arzneimittel, das insbesondere durch seine Bitterkeit sich auszeichnet, mit der eine gewisse Schärfe verbunden ist; man bedient sich dort desselben gegen Syphilis, bei Diarrhöen, Ruhren, gegen Wurmzufälle u. s. w. Ein spanischer Arzt schrieb darüber eine eigene Abhandlung, in welcher er von dieser Smilax mit pomphaften Lobpreisungen redet.

III. Neue Beiträge zur ökonomischen und technischen Geschichte der Pflanzen.

Neuer Ebenholzbaum.

Dalbergia melanoxylon Perrottet Flor. de Sengamb. t. 53, eine mit D. paniculata Roxb. und frondosa R. verwandte Art, liefert ein Holz, das beinahe eben so schwarz ist als das wahre Ebenholz von Diospyrus Ebenum; es wird nicht nur von den Europäern am Senegal wegen seiner Härte gesucht, sondern wurde auch schon unter dem Namen des Senegalischen Ebenholzes nach Frankreich gebracht.

(Literaturbl. zur Flora oder bot. Zeitung 1834. p. 4.)

Neue Gemüse-Pflanze.

Als solche schlägt der Apotheker Dr. Rapin in Payerne im Waadtland die *Cerinthe glabra* (C. major Linn.) vor. Sie ist perennirend, und bringt nach Maafsgabe, wie sie ihrer Blätter beraubt wird, immer wieder neue hervor. Sie gedeiht

besonders in den Alpen und wächst an vielen Stellen derselben, namentlich bei Trient und unterhalb Lalex, wo sie nach Mucite im Juni und Juli blüht. *) In der Schweiz braucht man sie mit Butter gekocht als erweichendes Mittel in Cataplasmen.

Herr Dr. Rapin nebst mehreren seiner Bekannten haben es nun versucht, sie als Gemüse zu genieſsen und sie sehr schmackhaft gefunden, indem sie gekocht wie Portulak schmeckt und ihrer Meinung nach den Spinat vollkommen ersetzen kann. Man hat sie bereits mit Erfolg in mehreren Gärten gezogen, und Herr Thomas in Bex im Waadtlande verkauft bereits Saamen und Pflänzlinge von dieser glatten Wachsblume.

(Erdmann u. Schweigger-Seidel Journal der prakt. Chemie Bd. 2. Heft 1. p. 64.)

Die deliciöse Melone.

Die Autoren haben diese interessante Culturpflanze vielfältig miſskannt, weshalb sie denn auch unter den verschiedensten Namen beschrieben wurde. Willdenow beschrieb 1805 unter den Namen Cucumis pubescens und C. maculatus zwei Varietäten dieser Art, welche ohne Angabe des Vaterlandes in dem Berliner Garten gezogen wurden. Im Jahr 1806 gab Roth (Catalecta Vol. 3. p. 327) eine kurze Beschreibung eines in Spanien cultivirten Cucumis deliciosus. Endlich erhielt Herr Desveaux von dem Doctor Hamilton diese nämliche Art, unter dem Namen Cucumis osmocarpon. Sie stammt aus der Provinz Carthagena in Amerika, und wird dort unter dem Namen Meloneito del olor cultivirt und sehr geschätzt.

---

*) Auch im südlichen Deutschland, insbesondere in Oestreich und Baiern findet sie sich wild vor in Weinbergen, auf hochliegenden Aeckern in Gebirgen u. s. w.

Die Früchte dieser Pflanze sind selten so grofs wie ein Gänseei, gewöhnlich wie das eines welschen Huhns, mit einer mehr elliptischen, als eiförmigen Gestalt. Der Geruch, den diese Melone verbreitet, ist ganz besonders angenehm, keineswegs aber der Geschmack, was vielleicht von der Verschiedenheit des Klima abhängt. Jeder Stock gibt eine ziemlich grofse Zahl Früchte, deren Herr Desveaux 20 an der gefleckten Varietät zählte. Die Rinde der Frucht ist sehr dünne, ohne Furchen und mit zahlreichen kurzen Haaren besetzt, ungefähr wie bei den Pfirsichen.

(Archives de Botanique Oct. 1833. p. 381.)

Abyssinisches Korn.

Unter dem Namen Teff cultivirt man in Abyssinien eine Getreidepflanze, die in jedem Erdreich forthommt und als Brodfrucht für eine Bevölkerung dient, die man auf mehr als 1 ½ Millionen Menschen schätzt. Die Botaniker glaubten darin eine Art Poa zu erkennen (P. abyssinica), allein Herr Desveaux überzeugte sich, dafs diese Poa nicht der Teff der Abyssinier ist, zumal bei der Feinheit jenes Saamens, wie denn auch alles das, was die Reisenden von dem Teff sagen, nicht auf jene Poa pafst. Herr Bruce gab eine, freilich unvollkommene, Beschreibung und eine rohe Abbildung von dem Teff, an der man demungeachtet eine Art von Panicum erkennen kann. Allein welcher Art dieser schwierigen Gattung soll man das abyssinische Getreide beizählen? Herr Desveaux glaubt, dafs es die varietas B. ist von *Panicum colonum Lamark* illustrat. No. 902, die aus Abyssinien stammen soll. Obgleich Lamark diese Pflanze später als Varietät zu *Panicum laeve* brachte, so ist sie doch nach der Ansicht des Herrn Desveaux davon wesentlich verschieden, und er beschrieb sie deshalb in seinen neuen Beobachtungen

über mehrere Gramineen unter dem Namen *Panicum Teff.* Wahrscheinlich wurde diese mit der Herba de Guineé verwechselt, die ebenfalls zur Gattung Panicum gehört, und über welche nicht minder die Autoren keine bestimmte Auskunft geben.

(Daselbst p. 383.)

Getreidehalme zu Strohhüten.

Man behauptete schon oft, dafs die schönen italienischen Strohhüte aus den Halmen einer Varietät von Weizen zubereitet würden, und das Dictionaire de l'agriculture hat die Sache eben so angegeben. Es ist dies ein Irrthum, den allem Ansehen nach Personen verbreiteten, deren Interesse es mit sich brachte die Wahrheit zu verhehlen. Zahlreiche Exemplare des Getreides, aus dessen Halme man in Florenz die Strohhüte zurichtet, befinden sich in dem reichen Herbarium des Herrn Benjamin Delessert, wo sie übrigens auch bei der Gattung Triticum liegen, um das Aufsuchen zu erleichtern. Diese Exemplare wurden von einem berühmten Botaniker, von Herrn A. Richard dahin gebracht, der sie selbst in Toscana sammelte. Es sind ungezweifelt sehr schmächtige Exemplare von Roggen oder Korn (Secale cereale), die man dadurch erhält, wenn man sie sehr dicht in einem fast sterilen Erdreich aussäet, wo sie nur höchstens einen Fufs Höhe erreichen.

(Daselbst Nov. 1833. p. 410.)

Späteren Nachrichten zufolge sollen dennoch auch Halme von Weizen und Spelze dazu verwendet werden; es scheint darauf nicht sehr viel anzukommen, wenn nur diese Getreidearten in einem recht dürren Boden erzogen werden, wo dann die Halme die nothwendige Feinheit erhalten.

Feuer- oder Zündschwamm.

Ueber die Fabrikation des Feuerschwamms gab J. K. **Leuchs** in Nürnberg ausführliche Nachrichten, woraus wir nur wenige Notizen entlehnen.

Der rohe Schwamm wird nicht blos aus Schweden, sondern auch aus mehreren Gegenden Deutschlands ausgeführt. Oestreich allein führt jährlich 200,000 Centner rohen Schwamm aus, die einen Werth von wenigstens 50,000 fl. haben; Fabriken von Feuerschwamm sind in und um Nürnberg, wo jährlich über 1000 Centner verkauft werden; dann in Augsburg, Frankfurt, und Ulm, wo er vielleicht zuerst bereitet wurde, auch nennt man die bessere Sorte noch immer *Ulmer Schwamm*. Der böhmische und ungarische Schwamm, von Pilzen, die auf Buchen wachsen, bereitet, ist besser als der von Eichen stammende schwedische. Der *rohe Schwamm* des Handels ist darum doch schon in etwas zubereitet, man läſst nämlich die befeuchteten Pilze an einem schattigen Orte aufgehäuft liegen, bis sie erweicht und mürbe werden. Durch Reiben mit den Händen oder durch Klopfen mit Schlegeln wird dann der brauchbare zähe weiche Theil von den brüchigen holzigen Partikeln getrennt, und stellt jetzt dehnbare Lappen vor, die den gedachten Handelsartikel ausmachen. Aus diesem rohen Schwamm macht man 5 Sorten Feuerschwamm, nämlich:

1) *sogenannten gelben oder braunen*, der durch Maceration in Aschenlauge, der etwas Salpeter beigemischt ist, zubereitet wird.

2) *Der schwarze*, welcher mehr geschätzt ist; man bereitet ihn in einer Brühe, welche Erlenrinde und Eisenfeilspäne enthält, worauf er noch in einer Salpeterlösung gebeizt wird.

3) *Der Pulverschwamm* wird wie der vorige gemacht, nur nimmt man dazu die weichsten und wolligsten Stücke

und mehr Salpeter; ehe er ganz trocken ist, reibt man ihn noch mit etwas Schiefspulver.

4) *Der Bogenschwamm* wird aus den zerstampften Pilzen wie Papier aus Lumpen bereitet. Er dient auch zu Lampendochten u. s. w.

5) *Der weifse Schwamm* wird in Frankreich aus dem braunen dargestellt, mit Chlorkalk gebleicht und mit chlorsaurem Kali zündbar gemacht.

(Pharm. Centralblatt 1833. 2. p. 968 ff.)

Chilesischer Kohlenstrauch.

Hooker beschrieb ihn unter dem Namen *Cordia decandra;* er wächst in Chili um Coquimbo, Guasco und Cuscusz; er hat grofse weifse wohlriechende Blumen; sein Holz ist compact und liefert die besten Kohlen, deren man sich in den Kupferschmelzen bedient; weshalb ihn auch die Einwohner Carbon nennen.

(Presl. Repertor. botan. p. 18.)

Neuholländische Kastanien-Bohne.

Sie gehört zu den interessantesten Entdeckungen der neuesten Zeit; es ist ein Baum aus der Familie der Leguminosen und der Section der Cassieen; Fraser entdeckte denselben am 4. Juli 1828 und beschrieb ihn unter dem Namen *Castanospermum australe;* die in Hülsen enthaltenen Saamen sind so grofs, wie zahme Kastanien; zu Port-Jackson ifst man sie gleich Maronen in der Asche gebraten; der Baum wächst östlich von Brisbane-Town an den Ufern eines Teiches. Man hat auch die Saamen nach Europa gebracht, und bereits findet man den Baum in den Gärten zu Paris und Toulon angepflanzt. Eine Abbildung desselben liefert die Botanical Miscellanies.

(Nouvelles Annales du Museum d'histoire naturelle Vol. I. p. 408.)

IV. Neue Nachrichten von den schädlichen Eigenschaften der Pflanzen.

Abbildung und Beschreibung der in Deutschland wildwachsenden, in Gärten und im Freien ausdauernden Giftgewächse, nach natürlichen Familien erläutert, von Dr. J. F. Brandt und Dr. J. T. C. Ratzeburg. Berlin, auf Kosten der Verfasser. Zu haben bei denselben und in Commission bei Hirschwald. In Quart.

Im 32sten Bande des Magazins für Pharmacie p. 235. ist der Inhalt des 3ten und 4ten Heftes dieser interessanten Schrift mitgetheilt worden; nach langem Warten hat Ref. abermals wieder einige Hefte erhalten, von denen eine kurze Nachricht hier folgt:

Heft 5, 6, 7.

Taf. 21. Cynanchum Vincetoxicum.
» 22. Ledum palustre.
» 23. Lactuca virosa.
» 24. Coronilla varia.
» 25. Conium maculatum.
» 26. Oenanthe fistulosa.
» 27. Aethusa Cynapium.
» 28. Sium latifolium.
» 29. Cicuta virosa.
» 30. Pulsatilla vulgaris.
» 31. Fig. 1. Pulsatilla pratensis. Fig. 2. Anemone nemorosa.
» 32. Fig. 1. Ranunculus sceleratus. Fig. 2. R. acris.
» 33. Fig. 1. R. Flammula. Fig. 2. R. alpestris. Fig. 3. R. Thora.
» 34. Helleborus niger.
» 35. Helleborus foetidus.

Was früher zum Lobe und zur Empfehlung der Kupfertafeln sowohl als wie des Textes gesagt worden ist, kann mit vollem

Rechte auch auf die vorliegenden Hefte ausgedehnt werden. — Der Text reicht übrigens nur bis zu Ranunculus acris, ohne für diese Pflanze ganz beendet zu seyn; da aber dem Umschlage des letzten Heftes zufolge dieses bereits 1831 heraus kam, so darf man wohl auf die Vermuthung kommen, es möchte das höchst schätzbare Werk vielleicht aus Mangel an Unterstützung nicht beendet werden. Dennoch hegt Ref. das Zutrauen zu der Rechtlichkeit und Billigkeit der Herren Herausgeber, daſs sie das so rühmlich angefangene Unternehmen auch vollständig ausführen werden, womit ohne Zweifel sämmtliche Besitzer der jetzt vorhandenen Hefte übereinstimmen.

Inländische Giftpflanzen. Erstes und zweites Heft. Aachen und Leipzig bei Jakob Anton Meyer 1833. Queerfolio.

Referent hat dieses Werk nicht gesehen; in der Linnaea aber bekommt es ein schlimmes Lob, denn es wird da ein recht herzlich schlechtes Machwerk, sowohl den Abbildungen als dem Texte nach, genannt.

Arbutus furiens.

In der letzten Uebersicht (Decemberheft 1833) wurde von einer giftigen Pflanze aus der Familie der Ericeen Nachricht gegeben; die vorstehende gehört abermals in dieselbe natürliche Familie; sie wächst in Chili bei Conception, und wird von den Einwohnern Quedqued genannt. Es ist ein kleiner niedriger Strauch, mit fast kreisrunden Blättern und röthlichbraunen Früchten, die, wenn sie gegessen werden, Delirien und andere schlimme Symptome zur Folge haben.

(Presl. Repertor. botan. I. p. 16.)

ANNALEN DER PHARMACIE.

XIV. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols;

von *Justus Liebig*.

Vor einiger Zeit (diese Annalen Bd. V. S. 25) habe ich eine Analyse einer eigenthümlichen ätherartigen Flüssigkeit bekannt gemacht, zu welcher mich der Entdecker derselben veranlafst hatte, sie wurde von ihm zuerst unter dem Namen Sauerstoffäther beschrieben. Döbereiner gab zwei Methoden zu ihrer Darstellung an, nach der frühesten hatte er diesen Körper durch Destillation von Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Alkohol, und nach einer späteren durch Oxydation von Alkohol bei Mitwirkung von Platinschwarz erhalten.

Als ein Hauptkennzeichen dieser Substanz hatte Döbereiner beobachtet, dafs sie, mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, sich in einen gelben oder braunen harzähnlichen Körper verwandelt, und dafs sie von concentrirter Schwefelsäure augenblicklich verkohlt wird.

Die mir von Döbereiner mitgetheilte Flüssigkeit verhielt sich gegen Kali und Schwefelsäure ganz so, wie von ihm angegeben worden war; aber sie zeigte sich in meinen

Versuchen als ein Gemenge von zwei ungleich flüchtigen Substanzen, von denen die eine, die flüchtigere, mit Kali sogleich das gelbe Harz bildete, während die andere unter denselben Umständen erst bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff braun wurde und zu dem nämlichen Zersetzungsproduct Veranlassung gab.

Ich habe die letztere Flüssigkeit Acetal genannt.

Der berühmte Entdecker des Acetals theilte mir damals gleichzeitig mit, daſs sein Sauerstoffäther mit Ammoniakgas eine weiſse krystallinische Verbindung bilde; ich konnte sie beim Zusammenbringen dieses Gases mit Acetal nicht erhalten. Mein ausgezeichneter Freund setzte mich nun kürzlich durch eine neue Sendung von Sauerstoffäther und durch Mittheilung einer kleinen Portion der von ihm entdeckten Ammoniakverbindung in den Stand, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. Ich überzeugte mich sehr bald, daſs die in dem Sauerstoffäther enthaltene flüchtigere Substanz allein die Fähigkeit besaſs, mit Ammoniak die eben erwähnte feste krystallinische Verbindung zu bilden, und daſs diese Eigenschaft einer bis jetzt unbekannten äuſserst flüchtigen Materie angehört, die ich jetzt unter dem Namen *Aldehyd* näher beschreiben will.

Aldehyd.

Der Aldehyd wird aus seiner Ammoniakverbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren gewonnen. Die Darstellung dieser Ammoniakverbindung muſs also der des Aldehyds vorausgehen, und ich beschreibe sie aus diesem Grunde zuerst.

Der Aldehyd entsteht auf die mannigfaltigste Weise, man kann ihn aus Aether und aus Alkohol erhalten.

Die Entstehung des Aldehyds aus Aether ist ganz merkwürdig. Wenn man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken

angefüllte glühende Glasröhre treibt, so zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; man bemerkt dabei einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsproducte durch ein passendes Gefäfs, was zur Hälfte mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd in dem Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher geleitet hat, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäfses mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läfst.

Auf diesem Wege ist es zuerst gelungen, diese Verbindung rein zu erhalten; eine Quantität von 20—30 Grammen, die man nach diesem Verfahren in 18—24 Stunden darstellen konnte, gab hinreichende Mittel an die Hand, um seine hauptsächlichsten Eigenschaften auszumitteln, und nach einer näheren Kenntnifs derselben war es leicht, es in allen den Körpern aufzusuchen, in denen es als Bestand- oder Gemengtheil enthalten seyn könnte.

Durch Destillation von verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure kann man das Aldehydammoniak am leichtesten und in jeder Menge erhalten. Ein Gemisch von 4 Weingeist von 80 pCt., 6 Manganhyperoxyd, 6 Schwefelsäure und 4 Wasser wird der Destillation unterworfen. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd neben Weingeist und einigen andern Producten über, auf deren nähere Untersuchung ich später zurückkommen will. Es entwickelt sich bei dieser

Destillation *Kohlensäure*, aber nicht mehr als die übergehende Flüssigkeit aufgelöst behalten kann. Der Aldehyd ist ausnehmend flüchtig, und man hat deshalb besondere Sorgfalt auf die Abkühlung zu verwenden, wenn man nicht grofsen Verlust erleiden will.

Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dies findet Statt, wenn etwa 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade drei Theile davon ab. Das Uebergegangene wird über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rectificirt, so dafs man zuletzt 1½ Th. von Wasser ganz und von Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Product dieser Operationen mufs nun mit Ammoniakgas gesättigt werden; man könnte letzteres geradezu hineinleiten, aber in diesem Fall würde die vollständige Sättigung nur schwierig zu erreichen seyn, weil die Flüssigkeit bald zu einem krystallinischen Brei gestehen würde.

Es ist besser, das Destillat mit seinem doppelten Volumen Aether zu mischen und alsdann Ammoniakgas hineinzuleiten. Bei der Verbindung des Aldehyds mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, man mufs deshalb das Gemisch mit kaltem Wasser umgeben. Zwischen dem Apparate, woraus sich Ammoniak entbindet, und der Flüssigkeit, die man damit sättigen will, mufs man eine Sicherheitsflasche oder irgend eine Vorrichtung anbringen, wodurch dem Zurücksteigen des Aldehyds in den Ammoniak-Apparat vorgebeugt wird; denn die Absorbtion geht mit einer solchen Schnelligkeit vor sich, dafs sich ein Unfall der Art sonst nicht vermeiden läfst.

In dem Maafse nun, als die Flüssigkeit Ammoniak auf-

genommen hat, sieht man sie trüb werden und eine sehr grofse Menge von durchsichtigen farblosen Krystallen zu Boden fallen. Diese Krystalle sind Aldehydammoniak, das man zwei- bis dreimal mit reinem Aether abzuwaschen hat, um es vollkommen rein zu haben.

Man kann dieselbe Verbindung aus Alkohol erhalten, wenn man ihn im verdünnten Zustande mit Chlorgas unter beständiger Abkühlung sättigt. Nachdem sich der Chlorgeruch verloren hat, destillirt man die Flüssigkeit; wenn etwa $^1/_{20}$ übergegangen ist, so wechselt man die Vorlage, denn was von da an kommt, ist reiner Weingeist, den man aufs Neue mit Chlor sättigen und auf die nämliche Art behandeln kann.

Das Destillat, was zuerst übergegangen ist, rectificirt man mehrmals über Chlorcalcium, bis es so weit vom Wasser befreit ist, dafs es sich mit Aether vermischen läfst. Nach der Sättigung mit Ammoniakgas erhält man daraus eine reichliche Menge Aldehydammoniak.

Diese Methode wäre nicht unvortheilhaft, wenn die Beseitigung einer aufserordentlichen Menge Chlorwasserstoffsäure, die sich dabei erzeugt, nicht unangenehm wäre.

Wenn man 1 Theil Weingeist von 80 pCt. mit 2 Th. Wasser verdünnt, auf die eben beschriebene Weise mit Chlor zerlegt, so erhält man aufser Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure kein anderes Product, namentlich keine Chlorverbindung.

In dem gewöhnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine sehr reichliche Menge Aldehyd enthalten.

Wenn man ein Gemisch von 3 Th. Weingeist von 80 pCt. und 2 Th. Salpetersäure von 1,25 der Destillation unterwirft und das Product derselben im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine grofse Ausbeute an Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak in Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet.

Wenn man die hierbei gebildete Essigsäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Rectification von der Säure befreit, und das Rectificat mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich, wie Döbereiner beschrieben hat, das aldehydhaltige Acetal in Gestalt einer oben aufschwimmenden ätherartigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammoniakgas gesättigt, sehr schöne und wohlausgebildete Krystalle von Aldehydammoniak; ich habe schon erwähnt, dafs diese Verbindung auf die eben beschriebene Art vor drei Jahren von Döbereiner zuerst erhalten worden ist.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist sehr leicht: Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Gewicht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie mit 3 Schwefelsäure, welche man mit 4 Th. Wasser vorher verdünnt hat.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu sieden. *)

Das Product der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd. Man bringt ihn mit seinem gleichen Volumen Chlorcalcium in groben Stücken in eine trockene Retorte und rectificirt im Wasserbade. Man hat beim Zusammenbringen des Aldehyds

*) Die Condensation und Destillation des Aldehyds läfst sich seiner Flüchtigkeit wegen in den gewöhnlichen Destillirgeräthschaften ohne grofsen Verlust nicht ausführen; ich will in dem nächsten Hefte dieser Annalen einen einfachen und bequemen Destillirapparat beschreiben, welcher seit sechs Jahren in dem hiesigen Laboratorium im Gebrauch ist und der bei den meisten Destillationen vortreffliche Dienste leistet.

mit Chlorcalcium auf äufsere Abkühlung bedacht zu nehmen, weil die durch Verbindung des Chlorcalciums mit Wasser freiwerdende Wärme hinreicht, um den abgeschiedenen Aldehyd in's Kochen zu bringen und einen Theil davon zu verflüchtigen.

Man erhält völlig reinen Aldehyd, wenn das Rectificat zum zweitenmal über gepulvertes Chlorcalcium im Wasserbade destillirt wird. Bei dieser zweiten Destillation ist aller Aldehyd übergegangen, wenn die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Reiner Aldehyd ist eine farblose, wasserhelle, sehr leichtflüssige Flüssigkeit von 0,790 spec. Gewicht, er siedet bei 21,8° C., und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch aus. Beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu schöpfen, er erzeugt eine Art Brustkrampf.

Mit Wassr ist er in jedem Verhältnifs unter Erwärmung mischbar; versetzt man dieses Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd in Gestalt einer oben aufschwimmenden klaren Schicht von dem Wasser wieder ab; gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, durch Schütteln mit Wasser kann er von dem Aether nicht getrennt werden. Durch seine Verbindung mit Wasser und Alkohol wird seine Flüchtigkeit sehr vermindert. Die Auflösungen des Aldehyds in Wasser, Alkohol oder Aether haben nicht die geringsten Wirkungen auf Pflanzenfarben.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefäfse aufbewahrt, absorbirt er Sauerstoffgas und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure, ganz besonders schnell geschieht dies bei Mitwirkung von Platinschwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäfs, so bemerkt man augenblicklich den durchdringenden

Geruch der Essigsäure. Er löst Schwefel, Phosphor und Iod auf, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentwickelung und Erzeugung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Der Aldehyd wird dadurch, wie es scheint, in Chloral und Bromal verwandelt.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwickelung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird er augenblicklich dunkelbraun, sodann schwarz und dick.

Sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd ist charakteristisch.

Erwärmt man wässerigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe, nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Materie ab, welche sich in lange Fäden ziehen läſst; ich will diese Substanz Aldehydharz nennen, obwohl der Name *Harz* vielleicht wenig passend ist.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird dieses theilweise sogleich reducirt; diese Reduction ist mit einer besonderen Erscheinung begleitet: das wiederhergestellte Metall überzieht nämlich die Glasröhre, worin der Versuch am besten angestellt wird, mit einem spiegelglänzenden Ueberzug, und dies beweist, daſs hierbei keine Art von Gasentwickelung stattfindet, die man überdies auch nicht bemerkt. Nachdem die Reduction vor sich gegangen ist, hat man in der wässerigen Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduction des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läſst. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, daſs alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der näm-

lichen Flüssigkeit, also mit dem neuentstandenen Barytsalz aufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwickelung vollständig zu Metall reducirt; wird diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich bald eine Menge blätteriger glänzender Krystalle von essigsaurem Silberoxyd, und außer Essigsäure bemerkt man hierbei kein anderes Product. Durch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen.

Ganz die nämlichen Erscheinungen beobachtet man, wenn man wässerigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduction des Silberoxyds gibt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd in Flüssigkeiten, in denen man ihn vermuthet, nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Ich habe noch einer besonderen Veränderung zu erwähnen, deren, unter Umständen, die mir bis jetzt unbekannt sind, der Aldehyd unterliegt; ich habe nämlich gesehen, daſs in den Gefäſsen, worin er aufbewahrt wird, und zwar in dem Aldehyd selbst, sich lange, klare, durchsichtige Krystalle in 4seitigen Prismen bilden, welche sich eine Zeitlang beständig vermehren, so daſs die Flüssigkeit zuletzt mit einem Netzwerk von feinen Krystallen angefüllt ist. Diese Krystalle sind wenig flüchtig, sie schmelzen noch nicht bei 100°, bei höherer Temperatur sublimiren sie vollständig in weiſsen durchsichtigen, sehr glänzenden Nadeln; die Krystalle sind ziemlich hart und lassen sich leicht in Pulver verwandeln, sie sind brennbar und geruchlos, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig oder unauflöslich. Ich habe einige Tropfen

des Aldehyds, worin sie sich zu bilden anfingen, in eine graduirte Röhre mit Sauerstoffgas gebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nach 3 — 4 Tagen war die Röhre inwendig mit feinen Krystallen bedeckt, und das Volumen des Sauerstoffgases hatte beträchtlich abgenommen. Hiernach scheint der Einflufs des Sauerstoffs bei ihrer Bildung nicht zu verkennen seyn, ich bin aber durch eine andere Beobachtung wieder zweifelhaft geworden. Eine grofse Quantität Aldehyd wurde, um es ohne Verlust aufbewahren zu können, in 6 weite, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhren vertheilt und die Röhren zugeschmolzen. Von diesen 6 Röhren sind 5 vollkommen unverändert geblieben, in einer einzigen hat sich nach 8 Tagen, und zwar über Nacht, ein Netzwerk von Krystallen gebildet, die sich nach ihrer Bildung nicht weiter vermehrt haben. Ich bin im Zweifel darüber, ob der Aldehyd, der in der bezeichneten Röhre enthalten war, das bei seiner Rectification zuerst oder zuletzt Uebergegangene gewesen ist; jedenfalls ist in dem Aldehyd, nachdem sich diese Krystalle gebildet haben, ein Gehalt einer andern weniger flüchtigen Flüssigkeit, die eine grofse Aehnlichkeit mit Acetal besitzt, bemerkbar.

Die Analyse des Aldehyds liefs sich auf die gewöhnliche Art ohne Schwierigkeit bewerkstelligen; doch ist es bei seiner grofsen Flüchtigkeit schwer, einen kleinen Verlust bei dem Einbringen in die Verbrennungsröhre zu vermeiden, da die Glaskügelchen nicht zugeschmolzen, sondern offen mit dem Kupferoxyd geschichtet werden mufsten; es ist übrigens keine der bekannten Vorsichtsmafsregeln vernachlässigt worden.

I.	0,3238	Grm. lieferten	0,260	Wasser u.	0,630	Kohlensäure
II.	0,3355	» »	0,272	» »	0,663	»
III.	0,420	» »	0,340	» »	0,831	»

Diese Analysen geben für 100 Theile Aldehyd:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,798	54,6423	54,711
Wasserstoff	8,956	9,0081	8,991
Sauerstoff	37,245	36,3506	36,198

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

			in 100
4 At.	Kohlenstoff	305,748	55,024
8 »	Wasserstoff	49,918	8,983
2 »	Sauerstoff	200,000	35,993
1 At.	Aldehyd	555,666	

Als Controle zu dieser Analyse habe ich das spec. Gewicht des Aldehyddampfes nach der Methode von Dumas, welche eben so bequem als leicht auszuführen ist, bestimmt. Der Ballon mit Aldehyd wurde in einen grofsen Behälter mit warmem Wasser gebracht, in welchem sich die Temperatur während der Dauer des Versuchs nicht merklich änderte.

Gewicht des Ballons mit trockener Luft	48,332 Grm.
Gewicht des Ballons mit Aldehyddampf	48,471
Rauminhalt des Ballons	289,5 C. C.
Temperatur der Luft	12,8°
Temperatur der Dampfes	53,5°
Barometerstand	27″ 9‴,3

Spec. Gewicht des Aldehyddampfes 1,532.

Daraus geht denn hervor, dafs in 1 Vol. Aldehyddampf bei 0° und 28″ B. enthalten ist:

1 Vol.	Kohlenstoff	0,84279
2 »	Wasserstoff	0,13760
½ »	Sauerstoff	0,55130
1 Vol.	Aldehyddampf	1,53169

Man wird leicht bemerken, dafs der Aldehyd die nämliche Zusammensetzung besitzt, wie der Essigäther, nur ist das spec. Gewicht seines Dampfes um die Hälfte kleiner. Das

Atomgewicht des Aldehyds ist, wie man in dem Folgenden sehen wird, aus seiner Ammoniakverbindung abgeleitet.

Aldehydammoniak.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in dem Vorhergehenden beschrieben worden; man erhält sie direct, wenn man Ammoniakgas in reinen Aldehyd leitet, beide verbinden sich sogleich und unter Erwärmung zu einer festen weifsen krystallinischen Masse.

Das Aldehydammoniak bildet spitze Rhomboëder, deren Endkantenwinkel ohngefähr 85° beträgt und die an den Endkanten häufig durch die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders gerade abgestumpft vorkommen *). Die Krystalle sind farblos, sehr durchsichtig, glänzend, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von der Härte des Rohrzuckers, so dafs sie sich in Pulver zerreiben lassen; sie besitzen einen eigenthümlichen ammoniakalischen terpentinähnlichen Geruch, sie sind flüchtig, leicht entzündlich; sie schmelzen bei 70—80° und destilliren bei 100° unverändert; ihr Dampf röthet Curcuma, und ihre Auflösung in Wasser reagirt alkalisch; durch Säuren, selbst durch Essigsäure werden sie zerlegt, es entsteht ein Ammoniaksalz unter Freiwerden von Aldehyd; sie lösen sich in jeder Menge in Wasser, etwas weniger in Alkohol auf, und sind in Aether schwerlöslich. An der Luft, besonders im Lichte, werden die Krystalle gelb und nehmen einen Geruch nach verbrannten Thierstoffen an. Wird die gelbgewordene Verbindung im Wasserbade destillirt, so geht blendendweifses Aldehydammoniak über und es bleibt ein

*) Herr Prof. Gust. Rose, welcher die Güte hatte, sich der Bestimmung der Krystalle zu unterziehen, konnte sie nicht genauer geben, weil die übersandten Krystalle durch Verdunstung ihren Glanz verloren und die Flächen sich abgerundet hatten.

brauner, in Wasser löslicher Rückstand, worin essigsaures Ammoniak und ein anderes Ammoniaksalz enthalten ist.

Besonders schöne und grofse Krystalle von Aldehydammoniak erhält man, wenn ihre concentrirte Auflösung in Alkohol mit Aether vermischt und ruhig stehen gelassen wird; auch wenn man diese Verbindung in Acetal oder Essigäther in der Wärme auflöst und langsam erkalten läfst.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Aldehydammoniak ähnlich wie der Aldehyd. Mit Wasser und Silberoxyd erwärmt entwickelt sich Aldehyd, was sich entzünden läfst, und Ammoniak, das man an seinen Reactionen leicht erkennt; ein Theil des Silberoxyds wird unter den früher beschriebenen Erscheinungen reducirt, und die Flüssigkeit enthält, nach Beendigung aller Reaction, neben freiem Ammoniak ein Silbersalz, vollkommen identisch mit dem früher erwähnten. Setzt man Baryt zu und erwärmt die Flüssigkeit, so wird das niedergefallene Silberoxyd gänzlich reducirt, und nach Entfernung des Ammoniaks durch Verdampfen und des überschüssigen Baryts durch Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Kohlensäure, hat man in der Auflösung reinen essigsauren Baryt.

Die Analyse des Aldehydammoniaks gab folgende Resultate:

I. 0,400 Aldehydammoniak lieferten 0,413 Wasser und 0,567 Kohlensäure.

II. 0,600 Aldehydammoniak lieferten 0,618 Wasser und 0,856 Kohlensäure.

III. 0,500 Aldehydammoniak lieferten 0,515 Wasser und 0,716 Kohlensäure.

0,1425 gaben bei 17,8° und 27″ 9,5‴ 136 C.C. Gas.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,8173	39,8465	39,679
Wasserstoff	11,4722	11,4444	11,444
Stickstoff	23,0081	23,0141	22,970
Sauerstoff	25,7924	25,6950	25,907

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

			in 100
4	Atome Kohlenstoff	305,750	39,7004
14	» Wasserstoff	87,357	11,3428
2	» Stickstoff	177,036	22,9874
2	» Sauerstoff	200,000	25,9694
1	At. Aldehydammoniak	770,143	

oder

				in 100
1	At. Aldehyd	$C_4H_8O_2$	555,666	72,15
2	» Ammoniak	$2NH_3$	214,474	27,85
1	At. Aldehydammoniak		770,140	

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Aldehydammoniak mit einer gleichfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein blendendweifser, sehr feinkörniger Niederschlag, welcher leicht in Wasser, aber schwerlöslich in Alkohol ist, und den man mithin durch Waschen mit Weingeist rein erhalten kann.

Wenn man die Auflösung des wohlausgewaschenen Niederschlags schwach erwärmt, so erfolgt, unter Freiwerden von Aldehyd, Reduction von einem Theil des Silberoxyds; erhitzt man die Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, vermischt man sie mit Kalk, so entwickelt sich Ammoniak. Der Niederschlag enthält demnach Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd.

0,367 Th.	hinterliefsen	0,153	metallisches	Silber
0,301 »	»	0,126	»	»
0,231 »	»	0,097	»	»
100 »	»	41,77	»	»

I. 0,4068 der Silberverbindung lieferten 0,156 Wasser und 0,281 Kohlensäure.

II. 0,348 der Silberverbindung lieferten 0,127 Wasser und 0,239 Kohlensäure.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	19,098	18,990
Stickstoff		
Wasserstoff	4,260	4,155
Silber	41,777	41,777
Sauerstoff		

Ich habe vergebens versucht, nach irgend einer der bekannten Methoden den Stickstoff dieser Verbindung zu bestimmen; die Bildung von Stickstoffoxydgas konnte nie vermieden werden.

Aus dem Silbergehalt berechnet ergibt sich als Atomgewicht dieser Verbindung die Zahl 6468,...., und aus den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen geht hervor, dafs

16 At. Kohlenstoff und 44 At. Wasserstoff auf
2 At. Silberoxyd

darin enthalten sind. Der Kohlenstoffgehalt entspricht 4 At. Aldehyd.

Ueber die Producte, welche die Bildung des Aldehyds bei seiner Darstellung aus Aether begleiten.

Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, dafs Aetherdämpfe, durch eine rothglühende Glasröhre geleitet, vollständig, ohne Absatz von Kohle, in Aldehyd, in Wasser und in

ein brennbares Gas zerlegt werden. Ich habe dieses Gas einigen Versuchen unterworfen, in der Absicht, um über diese Zersetzung Aufschlufs zu erhalten.

Das Gas brennt angezündet mit leuchtender Flamme, es ist von Aetherdampf begleitet, von dem es leicht befreit werden kann, wenn man es durch concentrirte Schwefelsäure streichen läfst.

Die Schwefelsäure absorbirt den Aetherdampf vollkommen, man kann sich ihrer in allen Fällen mit Zuversicht bedienen, wo es sich darum handelt, Aetherdampf von einem Gase zu trennen, was von der Säure keine Aenderung erleidet; man kann sich von der Begierde, mit welcher der Aetherdampf absorbirt wird, leicht durch folgenden Versuch überzeugen: Bringt man nämlich einige Tropfen Aether in die Leere eines Barometers, so fällt, indem er verdampft, je nach der Temperatur der Umgebung, das Quecksilber um 15—16 Zoll herab. Wird nun jetzt in diesen lediglich mit Aetherdampf angefüllten Raum etwas concentrirte Schwefelsäure gebracht, so nimmt das Quecksilber augenblicklich seinen früheren Standpunkt wieder ein.

Da das brennbare Gas aufser Wasserstoff und Kohlenstoff keinen andern Bestandtheil enthalten konnte, so war die Analyse desselben sehr leicht. Von Wasser und Aetherdampf auf die angegebene Weise befreit, liefs man es über glühendes Kupferoxyd streichen und sammelte die Producte wie gewöhnlich.

Man erhielt auf 0,905 Grm. Kohlensäure 0,489 Wasser oder auf 0,250 Kohlenstoff 0,05433 Wasserstoff, entsprechend in 100 Theilen:

82,3	Kohlenstoff
17,6	Wasserstoff
100	

Der Kohlenstoff dieses Gases verhält sich zu seinem Wasserstoff, den Atomen nach, wie 2 : 5 oder wie 4 : 10. Dieses Verhältnifs ist das nämliche wie im Aether.

Wird dieses Gas mit Chlor zusammengebracht, so erleidet es im Dunkeln nach einigen Stunden eine Verdichtung, im Sonnenlicht entsteht augenblicklich eine Explosion.

Das Verhalten zu dem Chlor war nicht geeignet, Aufschlufs über die Frage zu geben, ob dieses Gas eine eigenthümliche Kohlenwasserstoffverbindung oder ein Gemenge von ölbildendem Gas mit Grubengas ist, aber sein Verhalten zu Antimonsuperchlorid entschied sehr bald zu Gunsten der letzteren Meinung.

Das Antimonsuperchlorid *) ist ein vortreffliches Mittel, um ölbildendes Gas vollständig von andern Gasarten zu trennen, welche davon keine Veränderung erleiden; man kann es als flüssiges Chlor betrachten, was bei weitem leichter und bequemer zu handhaben und energischer in seinen Wirkungen ist, als das gasförmige.

Das oben erwähnte Kohlenwasserstoffgas liefs man zuerst durch einen Kaliapparat, der mit Kalilauge, sodann durch einen zweiten gröfseren, der mit concentrirter Schwefelsäure, und zuletzt durch einen dritten streichen, der mit Antimonsuperchlorid angefüllt war. In dem letzteren wurden ³/₄ von seinem Volumen augenblicklich absorbirt (nämlich von 4 Gas-

*) Das Antimonsuperchlorid erhält man bekanntlich, wenn man Antimon in trockenem Chlorgas verbrennt. Bequemer kann man es in jeder beliebigen Menge erhalten, wenn man durch gewöhnliche Spiesglanzbutter, die man bis zum Schmelzen vorher gelinde erwärmt hat, Chlorgas streichen läfst; es wird in aufserordentlich grofser Menge aufgenommen. Die Spiesglanzbutter wird immer flüssiger, zuletzt mufs man äufsere Abkühlung anwenden.

blasen 3). Nachdem dieser Versuch zwei Stunden lang fortgesetzt worden war, destillirte man von dem Antimonsuperchlorid eine gewisse Portion ab, und man erhielt beim Vermischen desselben mit Wasser eine reichliche Portion Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases). Das von dem Antimonsuperchlorid nicht absorbirte Gas verhielt sich völlig wie Grubengas.

Bei der Zersetzung der Aetherdämpfe durch eine nicht sehr hohe Temperatur erhält man mithin:

1	At. Aldehyd	$C_4\ H_8\ O_2$
6	» ölbildendes Gas	$C_6\ H_{12}$
2	» Grubengas	$C_2\ H_8$
1	» Wasser	$H_2\ O$
3	At. Aether	$C_{12}\ H_{30}\ O_3 =$

$= 3\,(C_4\,H_{10}\,O)$.

Es versteht sich von selbst, daſs bei höheren Temperaturen die Menge des Grubengases wächst, indem das ölbildende Gas in diesem Fall unter Absatz von Kohle zerlegt wird.

Ich darf bei dieser Gelegenheit die Meinung einiger Chemiker nicht unberührt lassen, welche eine Zersetzbarkeit des ölbildenden Gases durch Schwefelsäure voraussetzen; ich habe in einer früheren Arbeit zu beweisen gesucht, daſs das ölbildende Gas mit Schwefelsäure keine besondere Art von Verbindung einzugehen vermag, daſs es sich gegen diese Flüssigkeit ähnlich wie andere Gasarten verhält, und um mir ein zu diesen Versuchen geeignetes Gas zu verschaffen, habe ich es vor seiner Anwendung durch concentrirte Schwefelsäure streichen lassen, hauptsächlich um es von dem begleitenden Aetherdampf zu befreien. Man hat mir eingeworfen, daſs es noch in Frage stehe, ob das ölbildende Gas in diesem Versuch durch die Schwefelsäure nicht eine Veränderung erlitten

habe. Wenn man sich nun erinnert, dafs das ölbildende Gas im Moment seines Freiwerdens mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure und zwar bei einer ziemlich hohen Temperatur in Berührung kommt, so wird man eine Zersetzung des Gases durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrscheinlich finden. Ich habe Herrn Regnault bei seinen Versuchen über das Oel des ölbildenden Gases (S. 22 ff. dieses Bandes der Annalen) veranlafst, das ölbildende Gas zu analysiren, nachdem es durch Kalilauge und durch einen mit concentrirter Schwefelsäure angefüllten Apparat geleitet worden war. Durch glühendes Kupferoxyd verbrannt erhielt er Wasser und Kohlensäure, genau in dem Verhältnifs der bekannten Zusammensetzung dieses Gases.

Die Bildung des Oels in dem oben beschriebenen Versuch mit Antimonchlorid ist ein anderer directer Beweis, dafs das ölbildende Gas weder mit Schwefelsäure eine Verbindung eingeht, noch davon im geringsten verändert wird.

Ueber die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure und Hyperoxyden auf Alkohol.

Wenn man Braunstein und Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol destillirt, so ist Aldehyd dasjenige Product, welches zuerst und in gröfster Menge gebildet wird. Gleich von Anfang an bemerkt man eine schwache Entwickelung von Kohlensäure, die Flüssigkeit, welche übergeht, ist vollständig damit gesättigt. In dem Verlauf der Destillation bemerkt man aber neben dem erstickenden Geruch des Aldehyds einen sehr angenehmen nach Essigäther und Arrak, und wenn man bei diesem Zeitpunkt das Destillat mit Wasser mischt, so wird eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Zu Ende der Destillation reagirt das Uebergehende sauer.

Man kann die ätherartige Flüssigkeit leicht und in Menge erhalten, wenn man bei den Rectificationen des Destillats über Chlorcalcium das zuletzt Uebergehende für sich sammelt und durch Schütteln mit Wasser von dem beigemischten Weingeist zu befreien sucht. Digerirt man die Flüssigkeit nun einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt mit der Vorsicht, das zuerst übergehende Aldehydhaltige besonders aufzufangen, so hat man sie ziemlich rein.

Sie besitzt einen angenehmen, dem Essig- und Ameisenäther ähnlichen Geruch; ihr Siedpunkt ist anfänglich 65°, er steigt zuletzt bis auf 70°.

Durch die Verbrennung derselben mit Kupferoxyd wurde I. von 0,354 Grm. erhalten 0,354 Wasser und 0,743 Kohlensäure.

Eine andere Portion wurde, um sie von beigemischtem Aldehyd zu befreien, mit Ammoniakgas gesättigt, sodann mit Wasser so lange geschüttelt, bis keine Reaction auf Curcumapapier mehr bemerkbar war, und über Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Von diesem II. lieferten 0,608 Grm. 1,232 Kohlensäure und 0,547 Wasser. In 100 hat man erhalten:

	von I.	von II.
Kohlenstoff	55,227	55,87
Wasserstoff	10,573	10,00
Sauerstoff	34,200	34,13

Diese Analysen stimmen bis auf 1 pCt. in dem Wassergehalt mit der Zusammensetzung des Essigäthers überein.

Ich habe diesen Aether einige Tage lang mit Kalilauge digerirt, wodurch er bis auf wenige Tropfen verschwand, die ganz den Geruch des gewöhnlichen Schwefeläthers besafsen; von diesem rührt wahrscheinlich der Ueberschufs in dem Wasserstoffgehalte der angegebenen Analysen her. Die Kalilauge hatte sich in diesem Versuch durchaus nicht braun gefärbt,

was beweist, dafs kein Acetal vorhanden war. Das Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist von 80 pCt. ausgezogen. Der Weingeist löste eine beträchtliche Menge eines leicht zerfliefslichen Salzes auf, welches in allen seinen Reactionen sich als ein Gemenge von essigsaurem und ameisensaurem Kali zu erkennen gab.

Wurde die Auflösung davon mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vermischt, so erstarrte sie sogleich zu einer krystallinischen glimmerartigen Masse, welche bei dem Erhitzen unter *Aufbrausen* schwarz wurde, eine gewisse Portion Metall fallen liefs, und davon abfiltrirt beim Erkalten eine reichliche Menge Krystalle von essigsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul gab.

Zu Ende der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure geht eine schwach saure Flüssigkeit über, sie ist von C. und L. Gmelin untersucht worden, beide fanden, dafs es ein Gemenge ist von Ameisensäure mit Essigsäure; ich habe bei Behandlung derselben mit Bleioxyd eine Flüssigkeit erhalten, welche stark basisch reagirte, ohne Zweifel von basisch essigsaurem Bleioxyd, was sich gebildet hatte; nach Sättigung derselben mit Kohlensäure und Abdampfen bildeten sich die leicht erkennbaren glänzenden Nadeln des ameisensauren Bleioxyds; und durch Behandlung der Mutterlauge mit Alkohol konnte essigsaures Bleioxyd davon getrennt werden.

Der Unterschied in den Beobachtungen Döbereiner's und der genannten Chemiker liegt darin, dafs ersterer zu seinen Versuchen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sich der zuerst übergehenden geistigen, stark aldehydhaltigen Flüssigkeit bediente, die übrigens nicht sauer reagirt. Die Menge von Ameisensäure und Essigsäure, die bei diesem Verfahren

gebildet werden, beträgt noch nicht $^1/_{120}$ des angewandten Weingeistes; eine bei weitem gröſsere Portion dieser Säuren ist als Essigäther, der die gröſste Menge ausmacht, und als Ameisenäther dem Destillate beigemischt.

Die Producte der Oxydation des Alkohols durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure sind demnach:

Kohlensäure
Ameisensäure
Ameisenäther
Essigsäure
Essigäther
Aldehyd
Spuren von Aether.

Ich bemerke ausdrücklich, daſs das Acetal unter den Producten der Oxydation des Weingeistes durch Braunstein und Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden konnte; alle Beobachtungen schienen zu beweisen, daſs es hierbei nicht gebildet wird.

Das Verhalten der Salpetersäure gegen Weingeist kann von dem des Braunsteins und der Schwefelsäure nicht verschieden seyn, abgesehen von den Producten, welche durch die Verbindung der salpetrigen Säure mit Aether oder durch die totale Zersetzung dieser Säure gebildet werden. Essigsäure ist eins dieser constanten Zersetzungsproducte, und neben Kohlensäure tritt hierbei stets die andere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, die Kleesäure, auf; Ameisensäure hat man darunter noch nicht bemerkt, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, daſs sie hierbei ebenfalls gebildet wird. Man weiſs, daſs durch Destillation von Stärke mit verdünnter Salpetersäure eine reichliche Menge Ameisensäure erzeugt wird.

Andere organische Verbindungen werden sich gegen oxydirende Substanzen ähnlich verhalten, immer wird sich die

erste Wirkung auf das oxydabelste Element, auf den Wasserstoff erstrecken, und man kann einer ganzen Reihe von interessanten neuen Verbindungen entgegensehen; Essiggeist und Holzgeist geben, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, eine ähnliche Reihe von Producten wie der Weingeist, aber ihre nähere Untersuchung mufs andern überlassen bleiben.

Ueber die Producte der Oxydation des Weingeistes bei Mitwirkung von Platinschwarz.

Wenn man unter einer hohen, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenen Glasglocke über einer Schale mit Weingeist mehrere Uhrgläser von angefeuchtetem Platinschwarz vertheilt, so ist nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Weingeist sauer geworden; neben Essigsäure haben sich hierbei noch einige andere Producte gebildet, von denen Acetal und Aldehyd die bekanntesten sind.

Wird die Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt der Destillation unterworfen und das Destillat mit Chlorcalcium gesättigt, so scheidet sich eine leichte ätherartige Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von drei Substanzen ist, nämlich von Essigäther, von Acetal und von Aldehyd.

Unterwirft man sie der Destillation, so fängt sie bei 54° an zu sieden, und gegen Ende derselben steigt der Siedpunkt bis auf 94°.

Destillirt man die Hälfte ab, so gibt das zuerst Uebergehende mit Ammoniakgas eine reichliche Menge Krystalle von Aldehydammoniak, während sich in dem zuletzt Uebergehenden beim Sättigen mit demselben Gas keine Spur dieser Verbindung zeigt. Daraus ergibt sich denn offenbar, dafs man es hier nicht mit einer bestimmten chemischen Verbindung, sondern mit einem bloßen Gemenge von ungleich flüch-

tigen Substanzen zu thun hat. Die Abscheidung des Aldehyds ist sehr leicht, aber die vollkommene Trennung des Essigäthers von dem Acetal ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Von dem Vorhandenseyn des Essigäthers kann man sich leicht durch die Bildung von essigsaurem Alkali überzeugen, wenn man die minder flüchtige, von Aldehyd befreite Flüssigkeit mit wässerigem Ammoniak einige Tage in Berührung läßt. Kali kann man bei diesem Versuch nicht anwenden, weil durch seine Einwirkung auf das beigemischte Acetal andere Zersetzungsproducte entstehen, namentlich wird, bei Zutritt der Luft, Aldehydharz gebildet.

Digerirt man die ätherartige Flüssigkeit mit Chlorcalcium, so sieht man nach Entfernung von allem Weingeist und Wasser einen weißen pulverigen Niederschlag entstehen, der ohne Zweifel nichts anders als die Verbindung von Essigäther mit Chlorcalcium ist, die ich früher beschrieben habe.

Durch Mittheilung einer beträchtlichen Quantität der rohen ätherartigen Flüssigkeit hat mich Döbereiner in den Stand gesetzt, die Analyse des Acetals zu wiederholen. Es wurde dazu stets die Flüssigkeit angewendet, welche bei den zahlreichen Rectificationen über Chlorcalcium im Wasserbade bei 94 bis 95° überging. Das Acetal der zweiten Analyse war durch Sättigen mit Ammoniakgas und Waschen mit Wasser von Aldehyd befreit worden.

I.	0,468	lieferten	0,459	Wasser	und 0,983	Kohlensäure
II.	0,4696	»	0,493	»	» 1,012	»

Diese Analysen geben für 100 Th. Acetal:

	I.	II.
Kohlenstoff	58,067	59,588
Wasserstoff	10,890	11,664
Sauerstoff	31,043	28,748

Das Mittel meiner früheren Analysen stimmt mit diesen Resultaten vollkommen überein. Ich habe damals die Formel $C_8 H_{18} O_3$ als den Ausdruck der theoretischen Zusammensetzung daraus entwickelt, sie gibt für 100 Theile:

Kohlenstoff	59,72
Wasserstoff	10,97
Sauerstoff	29,31

Man kann darnach das Acetal als eine Verbindung von 1 At. Aether mit 1 At. Aldehyd, oder als eine Verbindung von 2 At. Aldehyd mit 1 At. Wasser betrachten. Man erhält nämlich:

1 At. Aether $= 4C + 10H + O$
1 » Aldehyd $= 4C + 8H + 2O$
1 At. Acetal $= 8C + 18H + 3O$

oder

2 At. Aldehyd $= 8C + 16H + 2O$
1 » Wasser $= 2H + O$
$= 8C + 18H + 3O$

Bei einigen Rectificationen des Acetals über Chlorcalcium wurde, nachdem im Wasserbade nichts mehr überging, durch Anwendung von freiem Feuer noch eine sehr geringe Quantität Flüssigkeit erhalten, die man ebenfalls der Analyse unterwarf. Man erhielt von

I. 0,3305 Grm. 0,348 Wasser und 0,723 Kohlensäure
II. 0,4548 » 0,480 » » 0,995 »

Für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,489	60,4939
Wasserstoff	11,699	11,7265
Sauerstoff	27,811	27,7794

Auch auf diese Analysen läfst sich keine Formel mit gröfserer Wahrscheinlichkeit anwenden, als wie die oben angegebene.

Bei der Oxydation des Alkohols bei Mitwirkung von Platinschwarz entsteht demnach keine Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, keine Kohlensäure und keine Ameisensäure, sondern:

Acetal
Aldehyd
Essigsäure
Essigäther.

Aldehydharz.

Ueber dieses Zersetzungsproduct des Aldehyds habe ich eine Menge Versuche angestellt, ohne dafs es mir nur entfernt gelungen wäre über die Art seiner Entstehung Aufschlufs zu erhalten; ich kann mir keine andere Ursache denken, als dafs diese Substanz bei allen eingeschlagenen Wegen, sie zu reinigen, sich beständig verändert, und ihr ganzes Verhalten scheint diese Meinung hinlänglich zu rechtfertigen.

Es ist schon früher erwähnt worden, dafs beim Erwärmen von wässerigem Aldehyd mit Kalilauge die Flüssigkeit sogleich gelblich trüb wird, und dafs sich nach einigen Augenblicken auf der Oberfläche eine rothbraune weiche Materie abscheidet, die sich wie Harz in lange Fäden ziehen läfst; dabei bemerkt man einen geistigen, aber sehr widrigen seifenartigen Geruch.

Diese Substanz entsteht durch die Einwirkung von Kali auf Alkohol, vorzüglich schnell bei Gegenwart von Luft, die rothbraune Farbe der Tinct. Kalina rührt davon her; sie entsteht ebenfalls und schon in wenigen Minuten, wenn man eine Auflösung von Kali in Alkohol mit Acetal mischt und der Luft aussetzt, und dies ist ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmittel des Acetals von Essigäther oder andern ätherartigen Flüssigkeiten, mit denen es sonst grofse Aehnlichkeit besitzt. Alle Flüssigkeiten, worin Aldehyd enthalten ist, Sal-

peteräther, schwerer Salzäther etc., werden beim Erhitzen mit Kali dunkelbraun und lassen beim Verdünnen mit Wasser oder durch Zusatz von Säuren Aldehydharz in braunen Flocken fallen.

Wenn man das Destillat von Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure, mit Kali nach und nach bis zum Sieden erhitzt und mit Wasser vermischt, so schlägt sich eine Menge Aldehydharz nieder, welches mit Wasser gekocht zusammenbackt, dunkelbraun, beinahe schwarz, beim Erkalten hart wird und beim Reiben ein hellbraunes Pulver gibt. Dieses Pulver löst sich beim Auswaschen mit Wasser fortwährend mit dunkelbrauner Farbe auf.

Wird es anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und später bei der Siedhitze des Wassers getrocknet, so bemerkt man stets einen eigenthümlichen geistigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, daſs es sich bei dieser Temperatur von selbst entzündet und wie Feuerschwamm fortglimmt.

Beim trocknen Erhitzen brennt es wie Harz und hinterläſst eine glänzende Kohle, die sich schwer einäschern läſst. Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab in 100 Theilen:

Kohlenstoff	65,6782
Wasserstoff	7,0835
Sauerstoff	27,2382

Ich gestehe übrigens, daſs diese Analyse der Mittheilung kaum werth ist, denn ich habe allen Grund, in diesem Harz einen Gehalt an Kali vorauszusetzen.

Wird das Aldehydharz aus seiner alkalischen wässerigen oder weingeistigen Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, so hat es seine Auflöslichkeit beim Auswaschen gänzlich verloren, es ist aber alsdann in Alkohol und Aether nicht mehr vollkommen löslich.

Das mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Aldehydharz wurde mit Alkohol digerirt, die dunkelbraune Auflösung unter

Zusatz von Wasser bis zur Entfernung alles Weingeistes gekocht, und das anscheinend reine Harz bei 100° im luftleeren Raum getrocknet. Bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd wurden von 0,3265 erhalten 0,227 Wasser und 0,866 Kohlensäure; entsprechend in 100 Theilen:

Kohlenstoff	73,3405
Wasserstoff	7,7590
Sauerstoff	18,9005

Das Kali, was zur Bildung des Harzes gedient hat, ist zum Theil an eine sehr geringe Menge einer organischen Säure gebunden, deren Salze mit alkalischen Basen beim Abdampfen braun werden, und welche die Eigenschaft besitzen, Quecksilber- und Silbersalze beim Erwärmen ohne Aufbrausen zu reduciren.

Aldehydsäure.

In seinen Versuchen über die Lampe ohne Flamme hat H. Davy bei der Anwendung von Weingeist und Aether die Bildung einer stechend sauren, die Augen empfindlich schmerzenden Substanz bemerkt, über welche Faraday einige Versuche angestellt hat, aus denen die Existenz einer eigenthümlichen Säure erschlossen werden konnte. Daniell und Phillipps haben sich später mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigt.

Ich will die Eigenthümlichkeiten dieser Säure, so weit sie diese Beobachter kennen gelehrt haben, mit einigen Worten näher berühren.

Die Aether- oder Lampensäure, so wie sie Daniell durch Condensation des Products erhielt, was sich durch Oxydation der Aetherdämpfe in der Glühlampe bildet, ist farblos, ihr Geruch ist stechend, ihre Dämpfe greifen die Respirationsorgane an. Wenn man sie in einem Destillationsapparat erhitzt, so geht eine nichtsaure, brennbare, stechend

und erstickend riechende Flüssigkeit über, von welcher D. bemerkt, daſs es kein Aether gewesen ist, wahrscheinlich, weil sie sich mit Wasser mischen lieſs. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs diese Substanz nichts anders war als Aldehyd.

Die Wirkung der Lampensäure auf Silber- und Quecksilberoxyd und auf die Salze dieser beiden Metalloxyde unterscheidet sie von jeder andern Säure.

Mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt entsteht eine Trübung, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bläulich und die Glasröhre mit metallischem Silber überzogen; auf dieselbe Weise verhält sich diese Säure gegen eine Gold- und Platinauflösung, wobei die Glasröhren mit einer spiegelnden Haut von Gold oder Platin überzogen werden.

Silberoxyd löst sich in Lampensäure auf, die Auflösung wird beim Erhitzen unter Reduction des Silbers zersetzt.

Salpetersaures Quecksilber mit Lampensäure erwärmt, wird sogleich zerlegt, es entsteht ein Metallregen und es sammeln sich schnell glänzende Quecksilberkugeln.

Rothes Quecksilberoxyd wird von der Lampensäure aufgelöst und beim Erwärmen in ein weiſses krystallinisch-glimmerartiges Salz unter Abscheidung von Metall verwandelt. Das weiſse Salz ist essigsaures Quecksilberoxydul.

Die Säure gibt mit Baryt neutralisirt ein Salz, welches beim Abdampfen sich färbt; wird die Säure aus diesem Salz mit Schwefelsäure wieder abgeschieden, so findet man ihre reducirenden Eigenschaften unverändert. Das Barytsalz ist schwierig zu krystallisiren und in feuchter Luft zerflieſslich; es verhält sich in seinen Eigenschaften gegen Silber- und Quecksilbersalze wie die reine Säure.

Beim Erhitzen von lampensaurem Kupferoxyd schlägt sich Metall nieder.

Die Säure wird durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Daniell erklärt die Lampensäure für Essigsäure, verbunden mit einer fremden, mächtig desoxydirenden Materie.

Aus der Analyse des Baryt- und Natronsalzes ergab sich als Atomgewicht derselben die Zahl 640 und 624,7.

Aus diesen Versuchen erhellt:

1) dafs die Lampensäure Quecksilber- und Silbersalze *ohne Aufbrausen* reducirt;

2) dafs sie hierbei in Essigsäure verwandelt wird;

3) dafs ihr Atomgewicht das nämliche wie das der Essigsäure oder sehr nahe dasselbe ist.

Ich glaube nun mit einer der Gewifsheit sehr nahen Wahrscheinlichkeit schliefsen zu können, dafs die sogenannte Lampensäure mit der Säure identisch ist, welche durch die Einwirkung von Aldehyd auf Silberoxyd gebildet wird.

Ich habe erwähnt, dafs beim Erwärmen von Silberoxyd mit wässerigem Aldehyd unter Reduction von Silberoxyd ein auflösliches Silbersalz entsteht, welches kein essigsaures Silberoxyd ist und ohne Abscheidung von Metall nicht abgedampft werden kann; ich habe ferner erwähnt, dafs dieses Silbersalz mit Barytwasser vermischt unter Abscheidung von Silberoxyd zerlegt wird, und dafs reiner essigsaurer Baryt und sonst kein anderes Product gebildet wird, wenn man das niedergeschlagene Silberoxyd mit dem entstandenen Barytsalz erwärmt. Das Silberoxyd wird hierbei vollständig reducirt.

Der weifse Niederschlag, den man durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von Aldehydammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält und welcher neutrales salpetersaures Ammoniak, Aldehyd und 2 Atome Silberoxyd enthält, wird beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die Auflösung reagirt nicht sauer, sie enthält salpetersaures Ammoniak und das nämliche Silbersalz, was beim Erwärmen von Silberoxyd mit Aldehyd gebildet wird. Ich habe die Menge von Sauerstoff aus der

Quantität von reducirtem Metall zu bestimmen gesucht, welche hierbei von einer gewissen Portion Aldehyd aufgenommen wird.

0,434 dieses Silberniederschlags mit Wasser erwärmt gaben 0,093 metallisches Silber.

Die nämliche Portion dieses Niederschlags enthält aber 0,182 metallisches Silber, und es ergibt sich daraus, daſs die Hälfte des Silberoxyds reducirt oder daſs 1 At. Sauerstoff aufgenommen worden ist.

Aus diesen Thatsachen kann man den Schluſs ziehen, daſs der Aldehyd bei seiner Einwirkung auf Silberoxyd 1 At. Sauerstoff aufnimmt und daſs das neu entstandene Silbersalz nach der Formel

$$C_4 H_8 O_3 + Ag O$$

zusammengesetzt ist. Die Säure in diesem Salze würde von der Essigsäure um 2 Atome Wasserstoff verschieden seyn, und ihr Atomgewicht würde mit dem der Lampensäure nahe zusammenfallen. Das der Essigsäure ist 643,194, das der neuen Säure, die ich anstatt Lampensäure Aldehydsäure nennen will, weil sie aus Aldehyd durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff entsteht, würde 655,673 seyn.

Es ist allerdings möglich, aber sehr wenig wahrscheinlich, daſs der Sauerstoff des Silberoxyds, den der Aldehyd aufnimmt, sich auf 2 At. Wasserstoff des Aldehyds wirft und diesen in Wasser verwandelt, und daſs die neue Säure, wenn man sie sich wasserfrei denkt, nach der Formel

$$C_4 H_6 O_2$$

zusammengesetzt ist. Darnach wäre sie Aldehyd ($C_4 H_8 O_2$) minus 2 Wasserstoff, oder Essigsäure ($C_4 H_6 O_3$) minus 1 At. Sauerstoff, eine wirkliche essigte Säure. Für so merkwürdig ich nun auch die Existenz einer essigten Säure halten würde, so wenig bin ich geneigt, sie für wahrscheinlich zu halten. Jedenfalls ist vollkommen gewiſs, daſs die neu entstandene

Säure durch Aufnahme eines neuen Atoms Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Ihr Barytsalz

$$= C_4 H_8 O_3 + BaO \text{ mit } 1 \text{ At. Silberoxyd}$$
$$O + Ag \text{ erwärmt gibt sie}$$

$C_4 H_8 O_4 + BaO + Ag$ (essigsauren Baryt, Wasser und metallisches Silber).

Nach der andern Formel würden aus

$$C_4 H_8 O_2 + BaO \text{ und}$$
$$O + Ag$$

die nämlichen Producte entstehen.

Ich habe mit den Salzen der Aldehydsäure noch einige andere, obwohl oberflächliche Versuche angestellt, die mir über die vollkommene Aehnlichkeit mit denen der Lampensäure keinen Zweifel lassen; allein die lampensauren Salze sind selbst zu unvollkommen bekannt, als dafs man einer neuen vergleichenden Untersuchung mit denselben entbehren könnte.

Wenn die Lampensäure nach der Formel $C_4 H_8 O_2$ zusammengesetzt wäre, so würde die Analyse ihrer Salze eine Zahl gegeben haben, welche der der Formel entsprechenden (543,194) einigermafsen wenigstens hätte nahe stehen müssen, selbst wenn man in der Daniell'schen Lampensäure eine grofse Menge Essigsäure voraussetzen will. Aber ich bin hier auf das Feld der Hypothese gekommen, auf dem man sich nicht sonderlich behaglich fühlt; der Mangel an besseren und schlagenderen Thatsachen wird mich aber entschuldigen und die geäufserten Meinungen nur als Leitfaden zu späteren Untersuchungen, gleichgültig von wem sie auch ausgeführt werden mögen, betrachten lassen.

Bei Destillation von Braunstein und Schwefelsäure mit Stärke, Zucker etc., erhält man gleichzeitig mit Ameisensäure eine äufserst stechende, die Augen schmerzende Substanz, welche nach der Sättigung der Säure mit Alkalien die

Ursache zu seyn scheint, dafs sich beim Abdampfen die Flüssigkeit braun färbt, und dafs bei Zersetzung dieser Salze mit Schwefelsäure schweflige Säure gebildet wird. Es wäre zu untersuchen, ob diese Substanz nicht Aldehydsäure ist.

Allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 At. Wasserstoff.

Den Alkohol als das Hydrat des Aethers gedacht, würde man folgende Verbindungen entwickeln können:

C_4H_6 — unbekannte Kohlenwasserstoffverbindung
$C_4H_6O + H_2O$ — Aldehyd ($C_4H_8O_2$)
$C_4H_6O_2 + H_2O$ — Aldehydsäure ($C_4H_8O_3$)
$C_4H_6O_3 + H_2O$ — Essigsäurehydrat ($C_4H_8O_4$)

Nach dieser Voraussetzung wäre der Aldehyd das Hydrat eines unbekannten Oxyds C_4H_6O; Aldehydsäure und Essigsäure würden höhere Oxydationsstufen dieser Verbindung seyn.

Nach der Untersuchung von Regnault (S. 28 bis 38 dieses Bandes der Annalen) ist das Oel des ölbildenden Gases nach der Formel

$$C_4H_6Cl_2 + Cl_2H_2$$

zusammengesetzt, und dieser Körper wäre die dem Oxydhydrat (dem Aldehyd) entsprechende Chlorverbindung.

Man kann ferner diesen Formeln folgende Deutung geben:

$C_4H_8 + O$ erste und unbekannte Oxydationsstufe des ölbildenden Gases
$C_4H_8 + 2O$ Aldehyd
$C_4H_8 + 3O$ Aldehydsäure
$C_4H_8 + 4O$ Essigsäurehydrat.

Diesen Formeln gemäfs wäre der Aldehyd ein Oxyd der Kohlenwasserstoffverbindung C_4H_8, welche Herr Dumas als das Radical des Aethers und Alkohols annimmt, und

1 Vol. ölbildendes Gas würde sich mit
½ » Sauerstoffgas zu

1 Vol. Aldehyd vereinigt haben.

Man darf aber nur die Bildung des Aldehyds näher ins Auge fassen, um die Unmöglichkeit des unveränderten Vorhandenseyns von ölbildendem Gas in dem Aldehyd einzusehen.

Nach der Ansicht von Herrn Dumas ist der Alkohol

$$C_4 H_8 + H_4 O_2.$$

Man würde hier entweder annehmen müssen, dafs der Wasserstoff, der 2 Atome Wasser hinweggenommen, d. h. oxydirt worden wäre, was eine Absurdität ist, oder dafs der Alkohol sein Wasser gänzlich abgibt, indem sein hypothetisches Radical 2 At. Sauerstoff aufnimmt, was als gleichbedeutend angesehen werden kann. Alles dieses sind Hypothesen, denen man im gegenwärtigen Augenblick nicht das geringste Gewicht beilegen kann. Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben wird.

Die Frage, ob bei der Essigbildung die Entstehung von Aldehyd der der Essigsäure stets vorangeht, ist nicht ohne Interesse, man kann sich nicht leicht den Vorgang anders denken, obgleich die Flüchtigkeit des Aldehyds dieser Meinung entgegenzustehen scheint, aber eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und zwischen 30—35° geht bekanntlich die Essigbildung am raschesten von statten; ich glaube selbst, und viele Essigfabrikanten werden der nämlichen Meinung mit mir seyn, dafs in manchen Fällen lediglich Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, und dies ist sicher die Ursache der Ungewifsheit, in der man sich in Beziehung auf das zu erhaltende Product bei der Anlage von neuen Essigfabriken stets befindet. Täglich hört man von Essigfabrikanten die Klage, dafs in manchen Essigbildern

(Essigfässern) bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Essigsäure zu geben.

Ein näheres Studium der Umstände, welche auf den Uebergang des Aldehyds in Essigsäure Einfluss haben, wird sehr bald alle diese Unsicherheiten beseitigen.

Untersuchungen über die bleichenden Chlorverbindungen;

von *A. J. Balard.*

In dem Eingange zu seiner Arbeit gibt der Hr. Verf. eine Uebersicht dessen, was seither in der Untersuchung der bleichenden Chlorverbindungen geschehen sey, so wie der verschiedenen Theorien, welche man über deren Zusammensetzung und deren Zerlegungen beim Bleichen aufgestellt hat, und zieht zuletzt den Schlufs, dafs es noch keineswegs entschieden sey, ob man dieselben als Verbindungen des Chlors mit Oxyden, ähnlich der Verbindung des Chlors mit dem Wasser, oder als Gemenge von Chlormetallen mit einem chlorigsauren Salz zu betrachten habe, dessen Säure aus 2 Volumen Chlor und 3 Volumen Sauerstoff bestehe. Es sey bis jetzt noch nicht geglückt, die chlorigsauren Salze und die darin enthaltene Säure isolirt darzustellen, und die darüber aufgestellten Ansichten gründeten sich blos auf einige theoretische Betrachtungen.

Der Hr. Verf. machte es sich demnach zur Aufgabe, die bleichenden Chlorverbindungen von Neuem zu untersuchen; wir werden sehen, dafs es ihm glückte, nicht nur die Existenz

chlorigsaurer Salze zu beweisen, sondern auch die darin enthaltene Säure zu isoliren.

Darstellung der chlorigen Säure.

Wenn man von der Existenz eines chlorigsauren Salzes in den bleichenden Chlorverbindungen ausgeht, würde die Abscheidung desselben leicht seyn, wenn entweder dieses Salz, oder das damit gemischte Chlorür in Wasser unauflöslich wäre; die ersteren sind aber alle auflöslich, und unter den letzteren gibt es nur 3 unauflösliche: das einfach Chlorquecksilber, das Chlorblei und Chlorsilber. Zerlegt man eine Auflösung von chlorigsaurem Kalk oder chlorigsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, oder einem Bleisalz, so erhält man zwar eine bleichende Auflösung, welche sich aber sogleich mit dem niedergefallenen Chlorür zerlegt. Nur die Anwendung der Silbersalze gab einigermafsen genügende Resultate, allein nur unter Beobachtung von Vorsichtsmafsregeln, welche die Darstellung der Säure schwierig machen. Schlägt man salpetersaures Silber mit chlorigsaurem Kalk nieder, welcher etwas freies Alkali enthält, so fällt neben Chlorsilber auch Silberoxyd nieder, welches den Niederschlag grau färbt, während die darüberstehende Flüssigkeit stark bleicht. Bald aber entwickelt sich unter starkem Aufbrausen Sauerstoffgas und die Flüssigkeit verliert ihre bleichende Eigenschaft. Berzelius hat dasselbe bemerkt und die Ursache ausgemittelt. Der Sauerstoff rührt nämlich von der Zersetzung der chlorigen Säure und des Oxyds her, während sich gleichzeitig Silberhyperoxyd bildet. — Macht man die Lösung des chlorigsauren Kalks vorher mit etwas Salpetersäure sauer, so entsteht gleichfalls eine Zersetzung und es entwickelt sich unter Erwärmung der Flüssigkeit Chlorgas. Man mufs demnach den chlorigsauren Kalk ganz neutral anwenden, was man am besten durch Salpetersäure bewirkt, die man vorsichtig

so lange zusetzt, bis der mit Silbersalz erhaltene Niederschlag von freiem Oxyd nicht mehr graugefärbt erscheint. — Hat man die bleichende Flüssigkeit vollkommen neutral erhalten, so gibt salpetersaures Silber einen starken Niederschlag von Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit ist in hohem Grade bleichend. Sehr bald aber zersetzt sie sich unter Abscheidung von Chlorsilber, verliert ihre bleichende Eigenschaft und in der Flüssigkeit ist jetzt chlorsaures Silberoxyd enthalten. Schüttelt man in Wasser vertheiltes Silberoxyd mit Chlorwasser, so bildet sich neben Chlorsilber ein schwarzes, alle Eigenschaften des Silberhyperoxyds besitzendes Pulver. Die Flüssigkeit ist unmittelbar nach dem Filtriren klar und stark bleichend, zersetzt sich aber auch nach einigen Minuten unter Abscheidung von Chlorsilber, während in der Flüssigkeit chlorsaures Silber aufgelöst bleibt. Aehnliches geschieht, wenn man die Auflösung irgend eines Silbersalzes mit Chlor behandelt, mit dem Unterschied, daſs die Flüssigkeit neben dem chlorigsauren Salz noch die abgeschiedene Säure des angewendeten Silbersalzes enthält.

Aus der nach einer dieser 3 Methoden dargestellten Flüssigkeit läſst sich die chlorige Säure nur durch Chlor abscheiden; es bildet sich Chlorsilber, während der vom Silberoxyd abgeschiedene Sauerstoff sich mit einer gewissen Menge Chlor zu einer neuen Portion chloriger Säure verbindet. In keinem Falle ist die erhaltene Lösung von chloriger Säure rein, denn zersetzte man eine bleichende Verbindung mit salpetersaurem Silber, so enthält die Lösung neben chloriger Säure salpetersaures Salz; zersetzte man ein Silbersalz mit Chlor, so enthält sie die Säure des Salzes, und behandelte man endlich Silberoxyd mit Chlor, so enthält sie Chlorsäure, durch Zersetzung gebildeten chlorsauren Silberoxyds.

Man erhält die Säure rein, wenn man sie bei einer weit unter 100° liegenden Temperatur destillirt, was im luftleeren

Raum leicht geschehen kann. Sie ist mit vielem Wasser verdünnt, sie kann aber concentrirt erhalten werden, wenn man die zuerst übergehenden Portionen besonders sammelt und nochmals rectificirt.

Diese Methoden liefern nur sehr geringe Ausbeute, allein später fand Hr. Balard in der Anwendung des Quecksilberoxyds ein wohlfeileres und reichlichere Ausbeute gebendes Mittel. Man rührt das sehr fein gepulverte Quecksilberoxyd mit etwa dem 12fachen seines Gewichts destillirten Wassers an und gieſst es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, welche mit einem Pfropf verschlossen werden kann. Beim starken Schütteln derselben wird das Chlor mit Heftigkeit absorbirt. Hat man nicht hinreichend Quecksilberoxyd zugesetzt, so ist der gebildete Niederschlag weiſs, während die Farbe des leeren Theils der Flasche einen Ueberschuſs von Chlor erkennen läſst; hat man aber einen Ueberschuſs von Quecksilberoxyd gegeben, so ist die Farbe des Chlors vollständig verschwunden, und der Niederschlag, welcher Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber (Oxichlorure de Mercure) ist, gefärbt. Es ist gut, einen kleinen Ueberschuſs von Quecksilberoxyd zuzusetzen, damit die chlorige Säure frei von Chlor erhalten werde. Nach beendigter Absorbtion filtrirt man die Flüssigkeit und destillirt sie im luftleeren Raum, wobei man anfangs schwache chlorige Säure erhält, die aber durch wiederholtes Rectificiren concentrirter wird.

Eigenschaften der wässerigen Lösung der chlorigen Säure.

Die wässerige chlorige Säure ist hell und im concentrirten Zustande schwach gelb gefärbt. Ihr durchdringender Geruch ist sehr verschieden von dem des Chlors und Davy's Chloroxyd, jedoch dem des ersteren näher. Ihr Geschmack ist stark, aber nicht sauer. Ein Tropfen auf die Haut gebracht

zerstört dieselbe in kürzerer Zeit als Salpetersäure und gibt einen rothbraunen Fleck.

Die chlorige Säure zersetzt sich im concentrirten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung von Chlorsäure. Eine höhere Temperatur, Sonnenlicht und Zusammenbringen mit eckigen Körpern, z. B. gestofsenem Glas, beschleunigen die Zersetzung. Im verdünnten Zustande hingegen läfst sie sich viel länger unzersetzt aufbewahren.

Setzt man sie dem galvanisch-electrischen Strom aus, so entwickelt sich Sauerstoffgas am positiven Pol, ohne dafs die chlorige Säure ihre Farbe und bleichende Kraft verliert. Sauerstoff scheint demnach selbst im Entstehungsmoment die chlorige Säure nicht in Chloroxyd oder Chlorsäure verwandeln zu können.

Chlorgas ist ohne Wirkung auf die chlorige Säure; aber Iod und Brom zersetzen sie und verbinden sich mit ihrem Sauerstoff unter Austreiben des Chlors zu Bromsäure. Bei Anwendung von Iod gibt die entstandene Iodsäure mit salpetersaurem Silber einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von iodsaurem Silber. Es bildet sich demnach hierbei keine Ueberiodsäure, wie man es nach der Darstellungsmethode dieser Säure nach den Herren Magnus und Ammermüller hätte erwarten können.

Stickstoff- und Wasserstoffgas scheinen keine Wirkung auf die chlorige Säure zu haben.

Schwefel, Selen, Phosphor und Arsenik zersetzen sie mit grofser Heftigkeit unter Entwickelung von Chlorgas und Bildung von Schwefelsäure, Selensäure, Phosphorsäure und Arseniksäure.

Kalium brennt darin, ohne Entwickelung von Chlorgas. Es bildet sich Chlorkalium und chlorigsaures Kali. Die Gegenwart des Wassers, welches hier mit in Wechselwirkung

kommen kann, erlaubt nicht einen Schlufs über die Art der stattfindenden Zersetzung zu ziehen, es ist jedoch wahrscheinlich, dafs es die Producte der Zersetzung blos auflöst.

Eisenfeile zersetzt die chlorige Säure augenblicklich unter Erhitzung und Entwickelung von Chlorgas. Ein Theil des Chlors verbindet sich mit dem Eisen, welches sich oxydirte, zu einer dunkelgelben, sauren, nicht bleichenden Flüssigkeit, welche nichts anderes als Eisenchlorid zu seyn und kein chlorsaures Eisen zu enthalten scheint.

Aus dem Verhalten des Eisens zur chlorigen Säure sollte man eine ähnliche Zersetzung derselben durch andere Metalle erwarten, die meisten derselben zersetzen sie aber nur bei Gegenwart einer fremden Säure und zwar nur einer solchen, welche mit dem Oxyde des angewendeten Metalls ein in Wasser auflösliches Salz bildet. Bei Anwendung von Zink und Zinn mufs man Schwefelsäure zusetzen, während diese beiden Säuren bei Gegenwart von Antimon keine Zersetzung herbeiführen, während diese bei Zusatz von etwas Weinsäure sogleich eintritt. Das Metall zersetzt hiebei nicht das Wasser, sondern die chlorige Säure, indem sich kein Wasserstoffgas, sondern Chlorgas entwickelt. Jedoch enthält das Chlor auch etwas Wasserstoff, wenn man die chlorige Säure durch Zink oder Zinn und Schwefelsäure zersetzte. Enthält die chlorige Säure durch theilweise Zersetzung gebildete Chlorsäure, so wirkt diese wie Schwefelsäure, Salpetersäure etc.

Gold und Platin scheinen unter keinerlei Umständen die chlorige Säure zu verändern; Kupfer, Quecksilber und Silber aber zersetzen sie, jedes auf eigene Weise. Kupferfeile löst sich theilweise darin auf, und nach einiger Zeit findet man in der Flüssigkeit Chlorkupfer und am Boden ein grünes Pulver, welches Kupferoxyd-Chlorkupfer zu seyn scheint. Es entwickelt sich dabei Chlorgas nebst etwas Sauerstoffgas. Es scheint, dafs die Neigung des Kupferoxyds, sich mit Chlor-

kupfer zu verbinden, das Kupfer, obgleich es weniger leicht oxydirbar ist als das Zink und Zinn, zur Zersetzung der chlorigen Säure geeignet macht. Eine ähnliche Ursache liegt auch wahrscheinlich der Wirkung des Quecksilbers zu Grunde, welches die chlorige Säure ohne irgend eine Gasentwickelung augenblichlich zersetzt, während sich Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber zu Boden setzt. Das Silber verhält sich gegen die chlorige Säure umgekehrt wie die andern Metalle; es entwickelt sich nämlich blos Sauerstoffgas, während sich alles Chlor mit dem Silber zu Chlorsilber verbindet.

Die chlorige Säure verhält sich im Ganzen als eins der kräftigsten Oxydationsmittel, und übertrifft darin, nach ihrem Verhalten gegen Brom und Selen zu schliefsen, die Salpetersäure und in gewisser Hinsicht selbst das oxydirte Wasser. Hinsichtlich ihrer oxydirenden Wirkung auf die Metalle steht sie eigentlich unter der Salpetersäure, man mufs aber nicht aus dem Auge verlieren, dafs die Wirkung der Salpetersäure nicht blos von der Oxydirbarkeit der Metalle und der Leichtzersetzbarkeit der Säure allein, sondern auch von ihrer Neigung, ein in der angewendeten schwachen Säure lösliches salpetersaures Salz zu bilden, abhängt.

Die chlorige Säure bildet nur mit denjenigen Oxyden Salze, welche starke Salzbasen sind; auf die schwachen Salzbasen wirkt sie nicht.

Das Verhalten der chlorigen Säure gegen Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden, wie die des Chlors und Broms mit Schwefel, Phosphor und Selen, wurden nicht untersucht, weil die Gegenwart des Wassers in der Säure die Reactionen complicirt hätte. — Die verschiedenen Verbindungen des Chlors und Broms mit Kohlenstoff, wie auch Chlor- und Bromkohlenwasserstoff, werden nur langsam angegriffen; allein S e r u l l a s fester Iodkohlenstoff (periodure de carbone) wird mit Heftigkeit zersetzt.

Cyan wird ebenfalls zersetzt. Bringt man in eine mit Cyan gefüllte Flasche einige Tropfen der Säure, so füllt sich die Flasche mit Chlor und am Boden findet man einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit, welche, wie es scheint, das von Serullas beschriebene Gemisch von Chlorcyan mit Chlorstickstoff ist. Die Flüssigkeit, welche ihre bleichende Eigenschaft verlor, enthält Chlorwasserstoffsäure und Serullas Cyansäure, während das Gas, welches im comprimirten Zustande die Flasche erfüllt, ein Gemisch von Chlor mit Stickgas und Kohlensäure ist.

Schwefelphosphor und Schwefelkohlenstoff werden durch die Säure zersetzt.

Leichter Kohlenwasserstoff wird weder im Schatten, noch im Sonnenlicht zersetzt; aber doppelt Kohlenwasserstoff entwickelt Chlor aus der Säure und am Boden findet man eine ölige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und Chlorkohlenstoff zu seyn scheint, dessen Natur nicht näher untersucht wurde.

Gegen Ammoniak verhält sich die Säure je nach den Umständen verschieden. Bringt man sie im sehr verdünnten Zustande zusammen, so entwickelt sich Stickstoffgas in geringerer Menge als es der Fall seyn würde, wenn sich alles zersetzte. Durch Zusatz von neuem Ammoniak schreitet die Zersetzung fort und die Flüssigkeit wird zuletzt sauer und verliert die bleichende Kraft. Durch dieses Verhalten wird die Existenz eines chlorigsauren Ammoniaksalzes sehr wahrscheinlich. Bringt man die Flüssigkeiten concentrirt in kleinen Quantitäten zusammen, mit der Vorsicht, daſs sie sich nicht erhitzen, oder legt man besser in die chlorige Säure ein Stückchen eines Ammoniaksalzes, so entwickelt sich nur wenig Gas, am Boden sammelt sich aber ziemlich viel Chlorstickstoff. Es scheint dies die bequemste Darstellungsweise dieses Körpers zu seyn. Bringt man das Ammoniak in Gasgestalt

mit der Säure zusammen, so geht die Zersetzung unter Feuererscheinung vor sich.

Phosphorwasserstoff, Arsenikwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzen sich, die beiden ersten unter Feuererscheinung, mit der Säure unter Abscheidung von Chlor und Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Phosphor-, Arsenik- und Schwefelsäure. Mit gasförmigen oder wässerigen Wasserstoffsäuren verhält sie sich ungefähr auf dieselbe Weise. Besonders wirken chlorige Säure und wasserfreie Blausäure auf einander: es entwickelt sich Chlor in Menge, und die Flüssigkeit enthält außer Chlorwasserstoffsäure und Serullas'scher Cyansäure auch eine gewisse Menge Chlorcyan.

Schwefelmetalle werden von der chlorigen Säure sogleich in schwefelsaure Salze verwandelt unter Entwickelung von Chlor und Erhitzung; manchmal entsteht dabei auch ein Geruch nach Chlorschwefel.

Das Verhalten der chlorigen Säure gegen die zusammengesetzten brennbaren Körper bestätigt demnach gänzlich das über die Wirkung derselben auf einfache brennbare Substanzen Gesagte, daſs nämlich die chlorige Säure eins der stärksten Oxydationsmittel ist und nur wenig durch das darin enthaltene Chlor wirkt. Wenn die Wirkung langsam ist, so vereinigen sich jedoch auch beide Bestandtheile derselben mit den beiden Bestandtheilen des brennbaren Körpers, indem der Sauerstoff sich mit dem electropositiven Element verbindet und dem Chlor das electronegative überläſst; wie z. B. bei ihrer Einwirkung auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff und das Ammoniak; in dem Maaſse aber als die Temperatur sich erhöht, scheint die Verwandtschaft des Sauerstoffs in einem gröſseren Verhältniſs zu wachsen, als die des Chlors, so daſs, wenn die Erhitzung bis zum Glühen steigt, beide Elemente des brennbaren Körpers sich blos mit dem Sauerstoff verbinden.

Man könnte jedoch annehmen, die Zusammensetzung der chlorigen Säure sey so beschaffen, dafs auch nach der Sättigung des electronegativen Elements mit Chlor ein Ueberschufs des letzteren übrig bleibe, allein dem ist nicht so, denn vergleicht man die später zu betrachtende Zusammensetzung der chlorigen Säure mit der des Phosphorwasserstoffs, so findet man, selbst wenn man allen Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt annimmt, die Menge des Chlors zu einer Verbindung mit dem Phosphor unzureichend, obgleich sich bei dieser Zersetzung eine grofse Menge Chlor im freien Zustande entwickelt. Es ist demnach hier wie in den meisten andern Fällen sehr wahrscheinlich, dafs die Elemente des brennbaren Körpers sich beide mit dem Sauerstoff der chlorigen Säure verbanden.

Es ist hieraus leicht zu schliefsen, wie sich die chlorige Säure gegen Sauerstoffverbindungen verhält, wenn diese nicht mit Sauerstoff gesättigt sind: sie werden fast immer auf die höchste Oxydationsstufe gebracht und das Chlor wird frei.

Jedoch werden einige, wie z. B. das Kohlenoxyd, wie es scheint, nicht von der chlorigen Säure verändert, eben so auch das Stickstoffoxydul und die Unterschwefelsäure, während die andern Oxydationsstufen der Kohle, des Schwefels und Stickstoffs, des Phosphors, Selens und Arseniks, mit Heftigkeit in die höchste Oxydationsstufe verwandelt werden.

Gegen die Metalloxyde verhält sie sich auf verschiedene Weise. Sind sie mit Sauerstoff gesättigt, so werden sie nicht verändert, so das Zinnoxyd und Eisenoxyd; können sie mehr Sauerstoff aufnehmen, so werden sie mit wenigen Ausnahmen auf die höchste Oxydationsstufe gebracht, wie das Eisenoxydul, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Bleioxyd; das Chromoxydul wird unmittelbar in Chromsäure verwandelt. Ausnahmen hiervon machen das Wismuthoxyd und Manganhyperoxyd. — Mit den Oxyden der Alkalimetalle verbindet sich die chlorige Säure

direct, ohne sie höher zu oxydiren; sind sie schon höher oxydirt, wie z. B. das Baryumhyperoxyd, so werden sie reducirt und das gebildete Oxyd verbindet sich mit der Säure zu bleichenden Flüssigkeiten. — Auf andere Weise verhält sich die Säure gegen Bleihyperoxyd und die beiden Oxyde des Silbers, welche mit dem Chlor unauflösliche Verbindungen geben; sie werden unter Entwickelung von Sauerstoffgas und etwas Chlor in Chlormetalle verwandelt.

Die Chlormetalle werden von der chlorigen Säure zersetzt und immer unter reichlicher Chlorentwickelung und Bildung eines Oxyds. Die Natur des Products ist aber verschieden, je nachdem sich das Oxyd gegen Chlor oder die chlorige Säure verhält. — Die Chlormetalle der Alkalien geben Gemische von Chlormetallen und chlorigsauren Salzen, während die Chlorüre des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Bleis und Zinns unter Chlorentwickelung sich in Oxyde verwandeln. Das Chlorkupfer und Quecksilberchlorür geben Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren.

Die Wirkung auf die Bromverbindungen ist etwas verschieden von der auf die Chlorverbindungen: es entwickelt sich Chlor, Brom, Chlorbrom, und bleibt ein Brom- und Chlormetall zurück.

Die Salze erleiden durch die chlorige Säure zweierlei Veränderungen. Entweder wird die Säure des Salzes ausgetrieben, oder entweder sie oder die Base höher oxydirt und ein neues Salz gebildet. Nur eine kleine Anzahl Säuren werden aus ihren Verbindungen geschieden; so die Kohlensäure von Natron und Kalk. Behandelt man ein essigsaures Salz, besonders in der Wärme, mit der Säure, so entweicht Chlor nebst etwas Sauerstoff, man riecht die Essigsäure und nach einiger Zeit hat sich chlorsaures Kali gebildet, wie es schon Herr Liebig beobachtete. Auch die Bromsäure wird aus

ihren Verbindungen unter ähnlichen Verhältnissen geschieden, wie die Essigsäure.

Gegen die Säuren in den Salzen verhält sie sich, wie wenn diese frei wären, und man findet hier dieselben Anomalien wieder, wie bei der Unterschwefelsäure. Die iodsauren und chlorsauren Salze werden nicht in überiod- und chlorsaure Salze verwandelt. Die Basen der Salze werden unmittelbar höher oxydirt, wenn die höheren Oxyde die Säure neutralisiren können, wie z. B. das Eisen-, Kupfer- und Zinnoxyd; neutralisiren sie die Säuren nicht, wie die Hyperoxyde des Nickels, Kobalts und Blei's, so werden sie nicht verändert.

Es war vorauszusehen, dafs die chlorige Säure, welche auf so viele unorganische Verbindungen energisch wirkt, auch die Zusammensetzung organischer Substanzen bedeutend verändern werde, und Hr. Balard hat diesen Schlufs in einer grofsen Reihe Versuchen mit vegetabilischen und thierischen Körpern bestätigt gefunden. Die meisten Reactionen sind mit Entwickelung von Chlor und Kohlensäure begleitet. Enthält die Substanz Stickstoff, so entweicht dieser als Gas, allein manchmal bemerkt man an dem Geruch des Gases auch die Gegenwart von Chlorstickstoff. Immer bemerkt man dies bei Anwendung von Harnstoff, Harnsäure und den Alkaloiden. In einigen Fällen entspricht die Menge der Kohlensäure dem Sauerstoffgehalt der chlorigen Säure, wie z. B. beim Indigo, welcher in eine gelbe, in Alkohol lösliche, etwas bitter schmeckende Substanz verwandelt wird. In den meisten Fällen aber erhält man nur wenig Kohlensäure, und der Sauerstoff bildet dann neue sauerstoffreichere Producte. Manchmal werden beide Elemente der Säure von der organischen Substanz aufgenommen, wie z. B. von Alkohol, welcher sich in Essigsäure und die ölige Flüssigkeit verwandelt, die sich durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt.

Von der Säure in Gasform.

Eine Lösung der chlorigen Säure verliert in kurzer Zeit, an der Luft stehen gelassen und ohne dafs der Sauerstoff oder die Feuchtigkeit der Luft dazu mitwirkt, ihre Farbe und einen grofsen Theil ihres Geruchs. Man sollte daraus schliefsen, die Säure würde sich durch blofses Erwärmen leicht vom Wasser trennen lassen. Die Verwandtschaft derselben zum Wasser ist jedoch so stark, dafs selbst in einer dem Siedpunkt der Flüssigkeit nahe kommenden Temperatur die Flüssigkeit einige Zeit lang ihre bleichende Eigenschaft behält. Leichter wird sie vom Wasser getrennt, wenn man die Flüssigkeit mit Körpern zusammenbringt, welche starke Verwandtschaft zu dem Wasser haben; allein unter diesen scheiden nur 2 die Säure unzersetzt als Gas ab: es ist der trockene salpetersaure Kalk und die verglaste Phosphorsäure. Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, wenn dieses nicht mit einer Schicht einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kalk bedeckt ist. — Man verfährt am besten auf die Weise, dafs man in eine mit Quecksilber gefüllte Glasglocke ungefähr $1/50$ ihres Rauminhalts einer concentrirten Auflösung der chlorigen Säure gibt, und dann in kleinen Stückchen nach und nach trockenen salpetersauren Kalk zufügt. Das Gas entwickelt sich unter Aufbrausen und kann, da es vor der Wirkung des Quecksilbers durch die Salzlösung geschützt ist, lange Zeit aufbewahrt werden. Man kann es aus einer Glocke in die andere überfüllen, wenn dies nur schnell geschieht.

Das Gas besitzt eine gelbe, kaum etwas dunklere Farbe als das Chlor, und einen, dem der flüssigen Säure ähnlichen Geruch. Wasser löst schnell mehr als das 100fache seines Volumens davon auf.

Bei einer etwas hohen Temperatur, ja selbst manchmal beim bloſsen Umfüllen, trennen sich die Elemente unter Explosion und Entwickelung von Wärme und Licht. Man darf bei der Darstellung des Gases, um eine Erhitzung zu vermeiden, den salpetersauren Kalk nur in ganz kleinen Mengen zufügen. Die Explosion ist indessen nicht sehr gefährlich durch Zertrümmern der Gefäſse, was nur selten geschieht, sondern mehr dadurch, daſs Tropfen der äuſserst ätzenden Säure herumgeschleudert werden.

Reflectirtes Licht scheint das Gas nicht zu zersetzen, directes Sonnenlicht zersetzt es aber in einigen Minuten ohne Explosion.

Gegen andere Körper verhält sich das Gas ungefähr eben so, wie die liquide Säure, mit dem Unterschied, daſs die meisten Zersetzungen unter Explosion vor sich gehen. Ist die Temperatur bei der Zersetzung niedrig, so wirkt es meistens vermöge seines Sauerstoffs; ist die Temperatur aber hoch, so waltet die Wirkung des Chlors vor.

Die Körper, mit welchen das Gas detonirt, sind Wasserstoffgas (mit diesem nur beim Anzünden des Gemenges), Schwefel, Selen, Phosphor, Arsenik, Kohle, Metalle, Phosphor-Arsenik und Schwefelwasserstoffgas, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelcalcium, mehrere Schwefelmetalle und Stickstoffoxydgas. Auch Flieſspapier veranlaſst die Explosion des Gases. In mehreren Fällen kann die Explosion vermieden werden, wenn man die Körper nur in ganz kleinen Mengen mit dem Gas zusammenbringt, so daſs keine starke Erwärmung stattfinden kann. Bei den meisten erfolgt die Explosion in Folge der chemischen Wechselwirkung mit dem Gas, bei der Kohle scheint sie aber nur durch die bei der Verdichtung des Gases in dem Innern der Kohle freiwerdende Wärme herbeigeführt zu werden.

Zusammensetzung der chlorigen Säure.

Zur Analyse der chlorigen Säure, welche sich nach dem Vorhergehenden schon als blos aus Chlor und Sauerstoff bestehend erwies, stellten sich mehrere Mittel dar. Man konnte die wässerige Säure z. B. mit metallischem Silber behandeln und den abgeschiedenen Sauerstoff, so wie das gebildete Chlorsilber bestimmen; es kam Hrn. Balard aber darauf an, beide Elemente in Gasform zu erhalten, welche Methode ihm den doppelten Vortheil der Kürze und der Genauigkeit zu gewähren schien.

Er versuchte es mit der Kleesäure, welche sich damit in Kohlensäure verwandelt, während das Chlor der Säure als Gas auftritt. So leicht und sicher diese Methode erscheint, gewährt sie dennoch keine Schärfe, da die Flüssigkeit, welche von der angewandten liquiden chlorigen Säure zurückbleibt, eine Portion Chlor aufgelöst behält. Ueberhaupt fand Herr Balard keine Methode, welche eine absolute Schärfe der Analyse gewährt hätte, da das Quecksilber, über welchem das Chlorgas aufgefangen werden mufste, immer eine Portion Chlor verschluckte.

Die chlorige Säure gibt in ihrer Wechselwirkung mit der Chlorwasserstoffsäure Wasser und Chlorgas. Dieses Verhalten wurde zur Analyse der Säure benutzt und zu dem Ende in eine graduirte Glocke, welche über Quecksilber etwas concentrirte (wenn die Säure nicht concentrirt ist, tritt keine vollkommene Zersetzung ein) liquide chlorige Säure enthielt, ein gemessenes Volumen Chlorwasserstoffgas gegeben. Es traten aber hier die oben angegebenen Nachtheile ein. Besser gelang die Analyse auf folgende Weise: In eine mit trockenem Chlorwasserstoffgas gefüllte, mit eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche wurde ein kleines, mit der concentrirten Säure gefülltes und zugeschmolzenes Glaskügelchen gebracht,

die Flasche verschlossen und dann stark geschüttelt, bis das Kügelchen in der Flasche zerbrach, wo dann unter starker Erhitzung die Zersetzung erfolgte. Nachdem sich die Flasche auf die frühere Temperatur abgekühlt hatte, wurde sie über Quecksilber geöffnet, wobei sich ergab, daſs das jetzt darin enthaltene Gas sein Volumen nicht geändert hatte. Das Gas wurde vollständig von Quecksilber aufgenommen. — Bei dieser Zersetzung war demnach das Chlorwasserstoffgas in ein gleiches Volumen Chlorgas verwandelt worden. In dem Chlorwasserstoffgas war $1/2$ Vol. Wasserstoff, welcher zu seiner Verwandlung in Wasser $1/4$ Vol. Sauerstoff erhielt. Ferner konnte das Chlorwasserstoffgas nur $1/2$ Vol. Chlor geben, und da das Gas in der Flasche nach der Zersetzung sein Volumen nicht geändert hatte, muſste das andere $1/2$ Vol. Chlor von der chlorigen Säure geliefert worden seyn. Diese besteht demnach offenbar aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff.

Zur Controle wurde das Gas der chlorigen Säure durch Detonation untersucht; anfangs das Gas, welches die concentrirte Schwefelsäure aus der liquiden chlorigen Säure entbindet, und später, nachdem eine Methode zur Reindarstellung des Gases gefunden worden, das nach den angegebenen Methoden mittelst salpetersaurem Kalk etc. erhaltene.

50 Theile des ersteren gaben nach der Detonation, welche durch Erwärmung herbeigeführt wurde, 72 Theile Gas, wovon bei der Behandlung mit Kalilösung 25 Theile hinterblieben.

Von dem reinen Gas gaben 45 Theile 69 Theile Gasgemisch, wovon 23 Theile nach der Behandlung mit Kali zurückblieben. Das letzte Resultat bestätigt nicht allein die früher gefundene Zusammensetzung, sondern gibt auch die Verdichtung an, in welcher sich die Elemente der chlorigen Säure in ihrer Verbindung befanden. Sie ist $1/3$ des ganzen Volumens und gleich dem in der Verbindung enthaltenen

Sauerstoffvolumen. Die beim Versuch erhaltene Differenz von 1,5 ist zu gering, als daſs in dieser Hinsicht ein Zweifel obwalten könnte.

Die chlorige Säure hätte demnach dieselbe Zusammensetzung wie das aus chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoff-säure erhaltene und unter dem Namen Chloroxydul bekannte Gas. Wäre diese Substanz eine eigenthümliche Verbindung, so hätte man hier ein neues Beispiel von Isomerie. Nach den neuesten Untersuchungen von Soubeiran ist das Chloroxydul aber wahrscheinlich nur ein Gemisch von Chlor mit Chloroxydgas (gasförmiger chloriger Säure).

Die Zusammensetzung der chlorigen Säure ist, wie man sieht, sehr verschieden von der, welche man seither für die Säure in den bleichenden Verbindungen annahm.

Bei der Unmöglichkeit, die chlorige Säure abzuscheiden und direct zu analysiren, suchte man ihre Zusammensetzung aus ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten in den bleichenden Verbindungen gegen andere Körper zu erschlieſsen. Die Versuche, auf welche sich die Schlüsse gründen, lassen sich aber nach Hrn. Balard auch vollkommen nach seinen Ansichten erklären.

Hr. Prof. Liebig fand, daſs die bleichenden Flüssigkeiten Schwefelbaryum, Schwefelblei etc. in schwefelsaure Salze verwandeln, ohne daſs sich Chlor entwickelt und Schwefel abscheidet. Die Zersetzung wäre hier durch 1 At. chlorigsauren Salzes also vollbracht worden, daſs, da die Base nur 1 At. Sauerstoff abgeben kann, die 3 fehlenden von der chlorigen Säure geliefert wurden, während man in der Flüssigkeit eine 2 At. Chlor entsprechende Menge Chlorür fand. Nimmt man 2 At. chloriger Säure als zur Verwandlung eines Atoms Schwefelmetalls in schwefelsaures Salz erforderlich an, so stimmen, sagt Hr. Balard, die Beobachtungen des Hrn. Liebig mit seiner Ansicht überein. Von

den 4 erforderlichen Sauerstoffatomen würden 2 von der Säure und 2 andere von der Basis hergegeben, während die 4 Atome Chlor sich mit 2 Atomen des Metalls zu 2 Atomen Chlormetall verbinden.

Hr. Soubeiran schlofs, dafs wenn die chlorige Säure die ihr von den Chemikern zugeschriebene Zusammensetzung habe, 3 At. Metalloxyd zersetzt werden müssen, um die 3 At. Sauerstoff zu liefern, und es müfsten sich dann zugleich 3 At. Chlormetall bilden. Er suchte dies direct zu bestätigen, indem er 4 At. Natron in die bleichende Verbindung verwandelte, die Flüssigkeit im luftleeren Raum verdampfte und den Rückstand mit einer Auflösung von Kochsalz auslaugte, um das gebildete Chlorür allein zu bekommen. Er erhielt auf diese Weise eine 2,1 At. Natron entsprechende Menge Chlornatrium, und nimmt diese für 3 At. an. Nach dieser Methode hätte er eher mehr Chlornatrium bekommen müssen, als weniger. Hr. Balard hält es demnach für wahrscheinlicher, dafs statt 3 At. Natron nur 2 berechnet werden müssen, wo dann die Resultate des Hrn. Soubeiran mit den seinigen übereinstimmen.

Hr. Morin hat gefunden, dafs sich die bleichenden Verbindungen freiwillig oder in der Wärme in 17 At. Chlormetall auf 1 At. chlorsaures Salz verwandeln, während 12 At. Sauerstoff ($^2/_3$ ihres ganzen Gehalts) als Gas entweichen. Nach der Ansicht, dafs die chlorige Säure aus 2 At. Chlor und 3 At. Sauerstoff bestehe, würde die Zersetzung durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$\text{Aus 9 Atomen chlorigsauren Salzes} = \begin{cases} \text{9 At. Oxyd} = \begin{cases} \text{9 At. Metall} \\ \text{9 » Sauerstoff} \end{cases} \\ \text{9 » Säure} = \begin{cases} \text{18 » Chlor} \\ \text{27 » Sauerstoff} \end{cases} \end{cases}$$

entstünden:

24 At. Sauerstoff

$$2\text{ At. chlorsaures Salz} = \begin{cases} 2\text{ At. Oxyd} = \begin{cases} 2\text{ At. Metall} \\ 2\text{ » Sauerstoff} \end{cases} \\ 2\text{ » Säure} = \begin{cases} 4\text{ » Chlor} \\ 10\text{ » Sauerstoff} \end{cases} \end{cases}$$

$$7\text{ At. Chlormetall} = \begin{cases} 7\text{ At. Metall} \\ 14\text{ » Chlor.} \end{cases}$$

Fügt man den 7 At. Chlormetall die 27 At. neben den 9 At. chlorigsauren Salzes in der bleichenden Flüssigkeit enthaltenen zu, so bekommt man 34 At. Chlormetall = 17 : 1.

Die Ansicht, daſs die chlorige Säure aus 2 At. Chlor und 2 At. Sauerstoff bestehe, stimmt mit diesen Resultaten ebenfalls überein und kann die Zersetzung einfacher ausgedrückt werden:

$$9\text{ At. chlorigsaur. Salzes} = \begin{cases} 9\text{ At. Säure} = \begin{cases} 18\text{ At. Chlor} \\ 9\text{ » Sauerstoff} \end{cases} \\ 9\text{ » Basis} = \begin{cases} 9\text{ » Metall} \\ 9\text{ » Sauerstoff} \end{cases} \end{cases}$$

geben:

12 At. Sauerstoff

$$1\text{ At. chlorsaures Salz} = \begin{cases} 1\text{ At. Säure} = \begin{cases} 2\text{ At. Chlor} \\ 5\text{ » Sauerstoff} \end{cases} \\ 1\text{ » Basis} = \begin{cases} 1\text{ » Metall} \\ 1\text{ » Sauerstoff} \end{cases} \end{cases}$$

$$8\text{ At. Chlormetall} = \begin{cases} 8\text{ At. Metall} \\ 16\text{ » Chlor.} \end{cases}$$

Die 8 At. gebildeten Chlormetalls geben mit den 9 At., womit sie gemischt waren, ebenfalls 17 At. Chlorür auf 1 At. chlorsaures Salz.

Berzelius fand bei der Zersetzung des Bleichkalks durch salpetersaures Silber, daſs aus dem entstandenen chlorigsauren Silber sich bei der Zersetzung desselben 1 At. Chlorür

bildete, während 2 At. Silber ohne Zweifel als chlorsaures Salz in Auflösung blieben. Nach der Ansicht des Hrn. Balard mufsten sich hier 2 At. Chlorür auf 1 At. chlorsaures Salz bilden. Hr. Balard hält aber dieses Experiment nicht für entscheidend, da sich, wie oben gezeigt, des entstandene chlorigsaure Silber schon beim Filtriren zersetzt und sich demnach das Verhältnifs des chlorsauren Silbers zum Chlorsilber vermehren mufs.

Nach dem Vorhergehenden pafst der Name chlorige Säure nicht mehr für die von Hrn. Balard dargestellte Säure, er hält es wegen der Analogie ihrer Zusammensetzung mit unterschwefliger, unterphosphoriger Säure etc. für angemessener, sie *unterchlorige Säure* und ihre Salze *unterchlorigsaure Salze* zu nennen. Der Name chlorige Säure bliebe alsdann der noch unbekannten, aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff bestehenden Säure.

(Der Schlufs im nächsten Heft.)

(Annales de chimie T. 57. p. 225.)

Ueber die Producte, welche sich bei Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganhyperoxyds auf Zucker bilden;

von *Döbereiner.*

Wenn in 100 Theilen Zucker 42,5 Th. Kohlenstoff mit den Elementen von 57,5 Th. Wasser verbunden sind, so fordern 100 Th. Zucker zu ihrer Verwandlung in Ameisensäurehydrat 56 Th. Sauerstoff (und noch 6,25 Th. Wasser). Diese Menge von Sauerstoff findet sich disponibel in 308 Th. Manganhyperoxyd, und wird entwickelt, wenn 308 Th. dieses Hyperoxyds mit 343 Th. Schwefelsäurehydrat behandelt wer-

den. Man muſs also bei der Erzeugung der Ameisensäure aus Zucker

10 Th. Zucker
31 » Manganhyperoxyd
35 » Schwefelsäurehydrat und
etwa 45 » Wasser

auf einander wirken lassen.

Betrachtet man, mit Dumas, den Zucker als eine Verbindung von

37 Th. Aether 44 » Kohlensäure 9 » Wasser	1 M. G. = 90 Zucker

und nimmt man an, daſs im Processe der Verwandlung des Zuckers in Ameisensäure blos der Aether desselben oxydirt und dadurch in diese Säure verwandelt, der andere Bestandtheil des Zuckers aber, die Kohlensäure, in Freiheit gesetzt werde, so müssen 90 Th. (= 1 M. G.) Zucker bei Behandlung mit 264 Th. (= 6 M. G.) Manganhyperoxyd und 294 Th. (= 6 M. G.) Schwefelsäurehydrat 74 Th. (= 2 M. G.) wasserfreie Ameisensäure, 44 Th. (= 2 M. G.) Kohlensäure und 27 Th. = 3 M. G. (neu erzeugtes) Wasser bilden.

Aber das Verhältniſs, in welchem diese Producte auftreten, ist ein ganz anderes als das hier berechnete: es wird nämlich weit mehr Kohlensäure und viel weniger Ameisensäure gebildet — eine Erscheinung, die sich leicht erklären läſst, wenn man weiſs, daſs im Processe der höchst stürmischen Reaction des Zuckers, des Hyperoxyds und der Schwefelsäure nicht blos der Zucker oxydirt, sondern auch ein sehr groſser Theil der durch diese Oxydation gebildeten Ameisensäure gesauerstofft und in Kohlensäure verwandelt wird — ein Umstand, der sich leider nicht entfernen läſst. Aus 100 Th. Zucker erhält man selten mehr als 30 Th. (wasserfreie) Ameisensäure.

Bei Behandlung von 37 Th. Aether mit 264 Th. Manganhyperoxyd und 294 Th. Schwefelsäurehydrat erhielt sich keine Ameisensäure, sondern eine nach Weinöl riechende schwefelsaure Flüssigkeit.

Ich mache hier noch einmal darauf aufmerksam, dafs bei der Oxydation des Zuckers aufser Ameisensäure und Kohlensäure, noch eine besondere flüchtige, im isolirten Zustande ölartig erscheinende Materie gebildet wird, welche der rohen Ameisensäure einen höchst stechenden Geruch verleiht und dieselbe unfähig macht, mit Bleioxyd ein leicht krystallisirbares Salz zu geben. Diese in mehrerer Hinsicht merkwürdige Substanz kann von der Ameisensäure nur dadurch getrennt werden, dafs man letztere mit einem Alkali neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit zur Trockne abdampft und das salzige Evaporat mit Schwefelsäure und etwas Wasser destillirt; das Destillat besteht dann aus reiner Ameisensäure, und gibt mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd ein in ausgezeichnet langen Prismen krystallisirtes Bleiformicat. Fügt man zum Rückstande in der Retorte etwas Alkohol mit wenig Schwefelsäure vermischt, so erhält man bei wiederholter Destillation immer noch etwas alkoholhaltigen Ameisenäther, welcher dann beim Schütteln mit einer richtigen Menge Aetzkali- oder Natronlauge ameisensaures Kali oder Natron liefert. Dieses Verfahren ist besonders dann zu empfehlen, wenn man bei der Destillation des ameisensauren Kalks oder Bleioxyds mit Schwefelsäure alle Ameisensäure gewinnen will.

Ueber den Schillerstoff;
von Dr. *J. B. Trommsdorff.*

I.
Geschichtliches.

Schon in frühern Zeiten hat man die Erfahrung gemacht, dafs verschiedene Vegetabilien, wenn sie mit heifsem Wasser ausgezogen werden, eine Tinctur geben, die beim durchgehenden Lichte *gelb*, bei reflectirtem aber *violett* oder *blau* erscheint, oder die *doppelfarbig* ist, oder, wie man zu sagen pflegt, *schillert.* Diese Erscheinung ist vielleicht zuerst an dem Aufgufs des *Griesholzes* (Lignum nephriticum officin. Guilandina Moringa Lin.) bemerkt worden [1]).

Der Apotheker Frischmann in Erlangen beobachtete diese Erscheinung noch deutlicher an einem Aufgufs von der alten Rinde der *Rofskastanie* [2]), so wie an der gemeinen *Esche*, desgleichen an einigen Stücken vom *blauen Brasilienholze* (?).

Durch Maceriren des *rothen Santelholzes* mit kaltem Wasser erhielt Nolde [3]) ebenfalls eine Flüssigkeit, die schwach schillerte; auch nahm er diese Erscheinung bei einem Aufgufs von *Quassienholz* wahr.

Löseke [4]) bemerkte zuerst, dafs die Doppelfarbe der Griesholztinctur durch Säuren zerstört, durch Alkalien aber wieder hergerufen ward, und Nose bestätigte diese Erfahrung, als er die Versuche wiederholte.

Fünf Jahre später beschäftigte sich auch Remmler [5])

1) Löseke Materia medic. p. 162.

2) Frischmann in Crells chem. Journ. 5. Thl. S. 5 ff.

3) Nolde ebendaselbst.

4) Löseke a. a. O.

5) Remmler, über die Doppelfarbe der wilden Kastanienrinde; in Göttlings Taschenb. für Scheidek. u. Apoth. Jahr 1785. S. 124.

mit diesem Gegenstande bei Gelegenheit der Bereitung des wässerigen Extracts aus der Rinde der Roſskastanie. Er kochte diese Rinde wiederholt mit Wasser aus, lieſs die Decocte absetzen, und dunstete solche bis zur Saftdicke ein. Er fand am andern Tage die Flüssigkeit fast zu einer steifen Gallerte erstarrt, verdünnte sie wieder mit reinem Wasser und lieſs die Flüssigkeit durch Flieſspapier gehen, worauf eine weiſsliche Masse zurückblieb, die mit Weingeist und Wasser behandelt eine auſserordentlich stark schillernde Flüssigkeit lieferte. Remmler glaubte aus diesen Versuchen folgern zu dürfen, daſs dieser Stoff eine Art einer feinen Seife sey.

Nun scheint es fast, als ob dieser Gegenstand ganz in Vergessenheit gerathen wäre, sonst würde wohl Herr Apotheker Raab [6]) denselben nicht als eine *neue* vegetabilische Substanz angesehen haben. Indessen sind seine angestellten Versuche dankenswerth. Er belegte den Stoff, welcher den wässerigen Flüssigkeiten die Doppelfarbe ertheilte, mit dem Namen *Schillerstoff* und gab mehrere seiner Eigenschaften genauer an. Hr. Dr. Theod. Martius in Erlangen [7]) ertheilte ihm den Namen *Bicolorin*, und Hofr. Kastner schlug den Namen *Polychrom* vor.

Herr Raab hat indessen weder angegeben, aus welchem Vegetabil er seinen Schillerstoff gezogen, noch auf welche Art er ihn dargestellt hat; er sagt blos, daſs er ihn mit etwas Extractivstoff, Harz, einer rothen Farbsubstanz u. s. w. verbunden, erhalten habe, bemerkt aber, daſs man ihn von fremden Beimischungen rein erhalten könne, wenn man die

6) Vorläufige Anzeige der Entdeckung des Schillerstoffs, einer neuen vegetabilischen Substanz; vom Apoth. Raab in Kastner's Archiv für die gesammte Naturkunde 10. Bd. S. 121.

7) Martius a. a. O. S. 124.

concentrirte Auflösung des Schillerstoffs mit schwefelsaurem Kupfer versetze, und dieses mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali fälle. Das Kupfercarbonat nehme alle fremdartige Substanzen in sich, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit sey wasserhell und enthalte den Schillerstoff in seiner gröfsten Reinheit. Indessen wird doch natürlich auch in der wasserhellen Flüssigkeit noch schwefelsaures und kohlensaures Kali enthalten seyn. Hr. Raab vermuthet, dafs der Schillerstoff in den Pflanzen in Verbindung mit einer Säure, als ein basisches Salz enthalten sey.

Dr. Martius erhielt den Schillerstoff aus der Rofskastanienrinde, indem er eine wässerige Lösung des Extracts derselben mit essigsaurem Blei im Ueberschufs versetzte, und dann durch kohlensaures Kali das Bleioxyd fällte. Die davon geschiedene Flüssigkeit, welche kaum schwach gelb gefärbt war, schillerte vortrefflich mit azurblauer Farbe. Indessen enthielt die Flüssigkeit neben dem Schillerstoff auch essigsaures Kali.

Nach St. George [8]) soll sich der Schillerstoff durch Behandlung des Rofskastanienrindenabsuds mit thierischer Kohle ziemlich rein darstellen lassen.

Endlich erhält man nach Minor [9]) den Schillerstoff rein, wenn man die Rofskastanienrinde wiederholt mit kaltem Wasser auszieht, die Auszüge mit essigsaurer Bleisolution fällt, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff fällt, die filtrirte Flüssigkeit gelinde abdampft, etwa bis zur Syrupsdicke, und dann ruhig stehen läfst, wo sie zu einer braunen, mit weifsen Körnchen durchmengten Masse erstarrt, und dann durch kaltes Wasser die weifsen Körnchen, welche

---

8) Frd. v. St. George in Buchners Repert. für die Pharmac. 27. Bd. S. 425.

9) Minor in Brandes Archiv 38. Bd. S. 130.

der Schillerstoff sind, von dem gefärbten Extract zu trennen sucht.

Es scheint in der That als wenn Minor zuerst diesen Stoff ganz rein dargestellt habe. Er beschreibt die Eigenschaften desselben folgendermafsen. Weifse unregelmäfsige Krystalle, von weidenrindenartigem Geschmack; die kleinste, kaum wägbare Menge desselben ertheilt dem Wasser die Eigenschaft stark blau zu schillern. Säuren, auch in geringer Menge, zerstören diese Färbung, Alkalien rufen sie wieder hervor. Der reine Stoff löst sich in 300 Theilen kaltem Wasser, und 120 Th. absolutem Alkohol, und 100 Th. Alkohol von 82 Procent (Richter), 80 Th. rectificirtem Alkohol, noch leichter aber in alkalisirtem oder auch in angesäuertem Wasser auf. Er löst sich weder in Aether noch in Terpentinöl auf. Salpetersäure zerstört die schillernde Eigenschaft dieses Stoffes so, dafs sie durch Alkalien nicht wieder hergestellt werden kann. Alkalien färben den Schillerstoff gelb, ohne jedoch seine schillernde Eigenschaft zu vernichten.

Ein noch einfacheres Verfahren, den Schillerstoff aus der Rofskastanienrinde darzustellen, gab später Hr. Kalkbrunner [10]) an. Man digerirt die gepulverte Rinde der Rofskastanie mit der sechsfachen Menge Alkohol von 0,85 spec. Gew., erhitzt denselben zuletzt bis zum Sieden und filtrirt heifs. Die erhaltene Tinctur zieht man bei gelinder Wärme ab, bis auf ohngefähr $1/10$ ihres Volumens, worauf sich dann aus dem bleibenden Rückstande nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte der Schillerstoff in weifsen körnigen Krystallen absetzen soll, die durch Abspülen mit kaltem Wasser von anhängenden extractiven Theilen gereinigt werden. Hr. Kalkbrunner empfiehlt den Schillerstoff zur Bereitung schillernder Liqueure.

---

10) Kalkbrunner in Buchner's Repert. 44. Bd. S. 211.

II.

Eigene Versuche, die Darstellung und Eigenschaften des Schillerstoffs betreffend.

Die Darstellung des Schillerstoffs nach Kalkbrunner's Angabe schien mir vorzüglicher als die andern Verfahrungsarten, vorzüglich aber auch deshalb beachtungswerth zu seyn, weil hierbei der Einfluſs fremder Stoffe möglichst vermieden wird. Indessen fiel das Resultat nicht so günstig aus, als ich erwartet hatte, wie wir gleich sehen werden.

32 Unzen trockene, sehr fein zerschnittene Roſskastanienrinde wurden mit 180 Unzen Alkohol von 80 Proc. (Richter) übergossen, digerirt, endlich bis zum Sieden erhitzt, heiſs abgegossen, der Rückstand gepreſst, und nochmals mit 72 Unzen Alkohol auf gleiche Art behandelt. Die dunkelbraunen, sehr zusammenziehend schmeckenden Tincturen wurden bis auf etwa 1/10 Rückstand abdestillirt, und letzterer in einer Porcellanschale mehrere Tage ruhig hingestellt. Es schied sich allerdings eine weiſse körnige Substanz ab, von Ansehen dem weiſsen Mohnsaamen gleichend, allein sie war in einer theils pulverartigen braunen, theils weichern braunen extractförmigen Masse sehr zerstreut. Durch Behandeln mit kaltem Wasser lieſsen sich diese wohl groſsentheils fortschaffen, allein es löste sich auch ein groſser Theil der weiſsen Körnchen mit auf, und die unaufgelöst bleibenden waren immer noch mit einem groſsen Theil färbendem Stoffe verbunden. Ein Theil der weiſsen Substanz wurde mit starkem Alkohol geschüttelt, und zwischen Flieſspapier gepreſst, worauf der Schillerstoff völlig weiſs und rein zurückblieb.

Der Alkohol hatte indessen mit den färbenden Theilen doch auch viel Schillerstoff aufgelöst, der sich beim Verdunsten nicht wieder abscheiden lieſs.

Die übrige Masse versuchte ich nun mit verdünnter Schwe-

felsäure zu behandeln. Diese verband sich allerdings mit einem großsen Theile des Gerbestoffs zu einer bröcklichen, gleichsam harzähnlichen Masse, ohne bedeutend auf den Schillerstoff zu wirken. Als ich nun diese Masse mit Wasser durcharbeitete, so liefs sich auch ein Theil Schillerstoff mechanisch abscheiden, jedoch nur in einem unreinen Zustande, und ein grofser Theil des Schillerstoffs hatte sich wieder von Neuem aufgelöst.

Die vom Schillerstoff abgegossenen Flüssigkeiten gaben zwar durch Verdunsten noch eine sehr geringe Menge Schillerstoff, jedoch unrein; aber die Flüssigkeit, welche nichts mehr ausgab, schillerte noch eben so stark wie zuvor, enthielt also gewifs noch vielen Schillerstoff, der sich aber nicht weiter ausscheiden liefs. Späterhin fand ich, dafs eine dünne wässerige Auflösung des Schillerstoffs sich zersetzt, wenn sie lange Zeit stehen bleibt.

Um den erhaltenen Schillerstoff absolut rein darzustellen, ward derselbe mit reinem Aether behandelt, der in der gewöhnlichen Temperatur davon nichts, und beim Sieden sehr wenig davon auflöste. Setzte ich beim Erwärmen doppelt so viel Alkohol zu, als der Aether am Gewichte betrug, so erfolgte eine bessere Auflösung, noch besser aber, nachdem noch eine kleine Quantität Wasser zugesetzt worden. Die Auflösung besafs eine gelbliche Farbe und wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf sich ein fast farbloser Schillerstoff ausschied. Dieser ward von Neuem in kochendem Wasser aufgelöst, und heifs filtrirt. Auf dem Filter blieb eine geringe Menge einer gelbbräunlichen harzigen Masse zurück, die durchgelaufene Flüssigkeit aber liefs bei dem Erkalten ein völlig farbloses Pulver fallen, das reiner Schillerstoff war. Die davon abgegossene Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten bei der Abkühlung noch etwas Schillerstoff, der aber noch gelblich gefärbt war.

Die Ausbeute war indessen doch sehr gering, denn die Menge des gewonnenen reinen Schillerstoffs betrug im Ganzen doch nicht mehr als 80 Gran. Gewiſs geht bei dieser Arbeit ein groſser Theil des Schillerstoffs verloren. Ich versuchte daher ein anderes Verfahren.

32 Unzen grob gepulverte Roſskastanienrinde wurden einige Male mit Wasser ausgekocht, die Decocte nach dem Erkalten filtrirt und in zwei Theile getheilt.

Die eine Hälfte des Decocts versetzte ich mit Kalkhydrat, und lieſs es damit einige Tage in einer verstopften Flasche in Berührung, schüttelte das Ganze öfters um und brachte es dann auf ein Seihezeug. Auf demselben blieb zwar ein braungefärbtes Kalkhydrat zurück, wahrscheinlich eine Verbindung aus Gerbestoff und Kalk, aber die filtrirte Flüssigkeit schien noch eben so gefärbt als zuvor, und enthielt vielen Kalk gelöst, der durch einen Strom von kohlensaurem Gas niedergeschlagen wurde. Nach Entfernung des Niederschlags erhielt ich eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich aber bei der Verdunstung durchaus kein Schillerstoff absetzte. Sie trocknete endlich zu einem braunen Extracte ein. Indessen schien der Schillerstoff durch den ätzenden Kalk wenigstens nicht ganz zersetzt worden zu seyn, denn wenn man eine geringe Menge des Extracts in Wasser auflöste, so erhielt man eine Flüssigkeit, welche sehr lebhaft schillerte, wenn sie mit vielem Wasser verdünnt wurde.

Die andere Hälfte des Decocts ward gleich im Wasserbade zur Extractdicke eingedickt, und das Extract dann mit Alkohol behandelt. Hier wurde allerdings Schillerstoff ausgezogen, und konnte abgeschieden werden; aber die Menge desselben war nicht bedeutender, als wenn die Rinde geradezu mit Alkohol behandelt wurde, und es traten die nämlichen Schwierigkeiten bei der Absonderung ein.

Vielleicht würde sich ein besseres Resultat ergeben, wenn

man das Wasser vermied und die Rinde mit einem schwächern Alkohol und Kalkhydrat zugleich behandelte. Dieses Verfahren hat sich sehr bewährt erzeigt bei der Gewinnung des Santonin und verschiedener anderer Pflanzenstoffe. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt.

32 Unzen Rinde gröblich gepulvert wurden mit 28 Unzen Kalkhydrat vermengt, und mit 96 Unzen Alkohol von 50 Procent R. digerirt. Die erhaltene Tinctur war blafsgelb gefärbt und wurde filtrirt. Nachdem ein grofser Theil des Alkohols davon abdestillirt worden, wurde der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich eine weifsliche Substanz ab, die im Filter gesammelt wurde und sich wie eine harzige Kalkseife verhielt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit schillerte nur schwach, und gab bei weiterer Behandlung etwas Schillerstoff aus, jedoch betrug die Menge desselben äufserst wenig, und derselbe war dennoch mit einer beträchtlichen Menge einer braunen extractförmigen Masse umhüllt, von welcher er nur mit Mühe und Verlust befreit werden konnte.

16 Unzen gepulverte Rofskastanienrinde wurden nun durch blofses Aufgiefsen mit heifsem Wasser ausgezogen, die Infusa aber mit einer Auflösung von essigsaurem Blei (Bleizucker), die im Ueberschufs zugesetzt wurde, gefällt. Es bildete sich ein reichlicher gelbbrauner Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen wurde. Die davon abgesonderte Flüssigkeit war blos schwach weingelb gefärbt. Nachdem das überschüssige essigsaure Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt und das entstandene Schwefelblei abgesondert worden, besafs die Flüssigkeit fast keine Farbe mehr, allein bei dem Abdunsten im Wasserbade färbte sie sich doch wieder, und liefs beim Erkalten einen blafsgelb gefärbten Schillerstoff fallen, dessen Menge jedoch sehr wenig betrug. Aus der abgeschiedenen

Flüssigkeit konnte nichts mehr erhalten werden, diese trocknete zu einer braunen extractförmigen Masse ein.

Der erhaltene Schillerstoff wurde in ätherhaltigem Alkohol gelöst, und die Auflösung heifs filtrirt. Auf dem Filter blieb ein brauner extractförmiger Stoff, aus der Auflösung aber schied sich ein fast farbloser Schillerstoff ab, der bei nochmaliger Behandlung völlig ungefärbt erschien. Die Menge desselben betrug aber nur 50 Gran.

Dieses Verfahren ist zwar allerdings nicht zu verwerfen, indessen ist es umständlich und dennoch die Ausbeute gering.

Noch versuchte ich auch die Anwendung der Säuren. 16 Unzen gepulverte Rinde wurden mit 110 Unzen Wasser, dem 2 Unzen concentrirte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden, einige Tage lang macerirt. Es entstand eine braune schwach schillernde Flüssigkeit. Aetzammoniak brachte einen Niederschlag hervor, der durch ein Filter abgeschieden wurde. Die filtrirte Flüssigkeit schien unverändert, und schillerte stärker als zuvor. Ein neuer Zusatz von Aetzammoniak brachte noch einen Niederschlag hervor, der mit dem erstern vereinigt wurde. Diese Niederschläge stellten nach dem Trocknen eine braune zerreibliche Masse dar, die sich sowohl in ätherhaltigem als auch in reinem Alkohol beim Erwärmen fast ganz löste, aber keinen Schillerstoff enthielt.

Die filtrirte Flüssigkeit, aus welcher die Niederschläge abgesondert waren, schillerte sehr stark; sie wurde im Wasserbade zur Extractdicke verdunstet, und dann kochend mit Alkohol von 80 Proc. behandelt. Es hatte sich sehr viel aufgelöst, aber die braune geistige Auflösung liefs beim Erkalten nichts fallen. Beim Verdunsten krystallisirte sich aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit salzsaures Ammoniak heraus, aber es konnte kein Schillerstoff abgeschieden werden. Weder durch neue Behandlung mit Alkohol, ätherhaltigem

Alkohol, Wiederauflösen u. s. w., kurz auf keine Weise erhielt ich Schillerstoff.

Es würde zu ermüdend seyn, wenn ich noch alle die vergeblichen Versuche erzählen wollte, die ich angestellt habe, um zu einem bessern Resultate zu gelangen. Es mag daher genügen, noch das Verfahren zu beschreiben, welches mich zum Ziel brachte, wenigstens gab es mir die gröſste Ausbeute an reinem Schillerstoff, und ein Pfund guter trockener Rinde lieferte im Durchschnitt 3 Drachmen reinen Stoff. Es ist folgendes:

10 Pfund gepulverte Rinde werden in einer Destillirgeräthschaft mit der sechsfachen Menge Alkohol von 80 Proc. übergossen, und anfangs gelindes Digestionsfeuer gegeben, dann die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, und noch warm abgeseiht, der Rückstand abermals mit halb so viel Alkohol übergossen, damit eben so verfahren, und der Rückstand ausgepreſst.

Die Tincturen läſst man absetzen, oder filtrirt sie gleich durch Druckpapier, und zieht dann in gelinder Wärme so viel Alkohol ab, daſs der Rückstand etwa noch den achten Theil des anfänglichen Volumens beträgt, und läſst ihn in einer offenen Schale mehrere Wochen lang stehen. Der unreine Schillerstoff, welcher sich abgesondert hat, wird durch eiskaltes Wasser möglichst ausgeschlemmt von anhängenden färbenden pulverartigen Theilen und von der extractförmigen Masse, dann wiederholt in der möglichst kleinsten Menge ätherhaltigem Alkohol siedend aufgelöst, woraus er sich nach dem Erkalten ausscheidet, und zwischen Druckpapier gepreſst wird. Dieses wiederholt man aber so oft, bis er schneeweiſs geworden ist, und bis er beim Verbrennen im Platintiegel keine Spur mehr von Asche hinterläſst.

Alle hierbei abfallenden Flüssigkeiten aber werden sorgfältig gesammelt, die Papiere mit Wasser ausgewaschen und

mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt, die vom abgeschiedenen Schillerstoff übrig blieb. Zu dem Ganzen schüttet man nun so lange eine Auflösung von Hausenblase (anstatt derselben kann auch ein gewöhnlicher heller Tischlerleim dienen), als sich noch gerbestoffhaltiger Leim absondert. Dieser scheidet sich sehr reichlich aus als eine elastische braune Masse, die man recht tüchtig mit heifsem wässerigem Alkohol ausknetet und absondert. Die von dieser Masse gewonnenen Flüssigkeiten engt man nun wieder durch gelindes Verdunsten etwas ein, und läfst sie lange ruhig stehen, worauf sich noch ein grofser Theil gefärbter Schillerstoff absondert, der nun wieder auf die schon angezeigte Art gereinigt wird.

Hier wird man nun wieder eine Quantität einer geistig wässerigen Flüssigkeit erhalten, welche, nachdem man sie etwas verdunstet hat, noch einen guten Theil Schillerstoff gibt, den man ebenfalls reinigt. Eine weitere Bearbeitung der abfallenden Flüssigkeiten lohnt aber die Mühe nicht.

Der reine Schillerstoff ist durchaus farblos und stellt gewöhnlich ein sehr lockeres Pulver dar, das sich an das Papier anhängt und das Ansehen einer kohlensauren Magnesia besitzt.

Aus einer heifsen concentrirten Auflösung in Alkohol scheidet er sich bei dem Erkalten pulverförmig ab, erfolgt aber die Erkaltung sehr langsam, oder enthält die Auflösung noch einige färbende Theile, so scheidet er sich in kleinen zusammengehäuften Körnchen ab, die dem unbewaffneten Auge oder auch unter einer gewöhnlichen Loupe nichts Krystallinisches darbieten, aber bei einer starken Vergröfserung nimmt man deutlich wahr, dafs es Zusammenhäufungen von zarten nadelförmigen Krystallen sind.

Der Geschmack des reinen Schillerstoffs ist bitterlich, in der That dem Geschmack der Weidenrinde etwas ähnlich.

Geruch besitzt dieser Stoff nicht.

Ein Theil reiner Schillerstoff löst sich in 12,66 Theilen kochendem Wasser völlig auf. Bei dem Erkalten gerinnt alles zu einer zusammenhängenden lockern voluminösen weifsen Masse. Bringt man diese auf ein Filter, so tropft kaum ein Viertel des zur Auflösung genommenen Wassers ab. Gelinde getrocknet stellt der ausgeschiedene Schillerstoff eine lockere Masse dar, welche fast das Ansehen der Borsäure besitzt, unter einer starken Vergröfserung bemerkt man aber, dafs es keine Blättchen, sondern Zusammenhäufungen von zarten Nadeln sind. Ich vermuthete, dafs der auf diese Art ausgeschiedene Schillerstoff ein Hydrat sey, und suchte den Wassergehalt desselben auszumitteln, allein es gelang mir nicht ein festes Verhältnifs auszumitteln. Ich trocknete den Stoff in dem bekannten Liebig'schen Apparate, so wie auch unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure aus, konnte aber keine zusammenstimmenden Resultate erhalten. War der Schillerstoff so lange in der Temperatur von 100 Cent. ausgetrocknet, bis sich sein Gewicht nicht mehr verringerte, und der Luft ausgesetzt, so nahm er höchstens 0,5 bis 0,75 Procent wieder am Gewichte zu.

Kaltes Wasser von 10,5° Cent. löst von dem ausgetrockneten reinen Schillerstoff nur $^1/_{672}$ seines Gewichts auf; enthält aber der Schillerstoff noch färbende extractive Theile, so ist er auflöslicher.

Wasser von 25° C. löst $^1/_{576}$ seines Gewichts reinen trockenen Schillerstoff auf.

Eine wässerige Auflösung, die $^1/_{672}$ ihres Gewichts Schillerstoff enthält, ist farblos wie Wasser, und schillert schwach blau; versetzt man sie aber mit Brunnenwasser, so schillert sie weit stärker und reflectirt ein herrliches Himmelblau.

Ein Theil Schillerstoff macht 1 Million und 500000 Theile Wasser noch schillernd. Dieses scheint aber noch nicht die äufserste Grenze der Verdünnung zu seyn, denn bei einer

noch stärkern Verdünnung kann man immer noch einiges, wiewohl sehr schwaches Schillern beobachten, das man am besten auf der Oberfläche wahrnehmen kann, wenn sich die Flüssigkeit in einer weiten Glasschale befindet, die auf einem schwarzen Tische steht.

Die Theil Schillerstoff braucht 24 Theile siedenden Alkohol von 0,798 spec. Gew. zur Auflösung. Nach dem Erkalten scheidet sich der gröſste Theil als eine überaus lockere Masse wieder ab, die vielleicht als ein Alkoholat betrachtet werden kann.

Absoluter Aether löst eine kaum bestimmbare Menge von dem trockenen reinen Schillerstoff auf; enthält aber der Aether etwas Wasser, oder ist der Schillerstoff feucht, so erfolgt eine bessere Auflösung.

Ein Theil Schillerstoff braucht 17 Theile eines siedenden Gemisches aus 1 Theil Aether und 5 Theilen absolutem Alkohol. Die Auflösung schillert nur schwach; läſst man aber einen Tropfen derselben in eine groſse Menge Wasser fallen, so schillert dieses dann sehr stark. So wie die ätherhaltig alkoholische Auflösung erkaltet, läſst sie Schillerstoff fallen, und in der völlig erkalteten Auflösung bleibt bei einer Temperatur von 10,5° C. nur $^1/_{90}$ Schillerstoff aufgelöst.

Die kalte wässerige Auflösung, die nur $^1/_{672}$ Schillerstoff aufgelöst enthält, verliert augenblicklich die Eigenschaft zu schillern, wenn sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure versetzt wird. Die Auflösung bleibt farblos, schillert aber nicht im Geringsten mehr. Auch Borsäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure und selbst Essigsäure heben das Schillern auf, doch braucht man, besonders von der letzteren mehr, als von den erst genannten Säuren, wenn dieser Erfolg stattfinden soll. Wenig Tropfen Ammoniak, oder Kali-, Natron-,

oder Kalk- oder Barytlösung rufen das Schillern sogleich wieder hervor.

Alle alkalische Basen erhöhen die schillernde Eigenschaft des Stoffs ungemein, färben aber die Auflösung gelb, ohne einen Niederschlag oder nur eine Trübung zu bewirken. Selbst in der heifsen gesättigten Auflösung des Schillerstoffs bringt weder Kalk-, noch Baryt-, noch Strontianwasser einen Niederschlag hervor, und eben so wenig thun dieses kohlensaures und ätzendes Kali. Je concentrirter die Auflösung der Base, desto gelber färbt sich die Auflösung des Schillerstoffs, aber das Schillern vermehrt sich auch ungemein, und auch die Auflöslichkeit des Schillerstoffs wird durch Basen vermehrt. Eine heifse gesättigte wässerige Auflösung des Schillerstoffs, die beim Erkalten gerinnen würde, bleibt klar und setzt nichts ab, wenn sie mit etwas Kali- oder Natronauflösung oder mit Barytwasser versetzt ist. Säuren heben das Schillern durchaus wieder auf, und durch Alkalien kann es von Neuem hervorgebracht werden. Die gelbe Farbe, welche indessen die Auflösung des Schillerstoffs durch Alkalien angenommen hat, kann durch Säuren zwar etwas blässer gemacht, aber nicht wieder ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Chlorwasser färbt die wässerige Auflösung des Schillerstoffs augenblicklich roth, dann braunroth, hernach dunkelgelb, und das Schillern ist verschwunden. Setzt man Kalk- oder Barytwasser hinzu, so färbt sich die Auflösung noch dunkler gelb, bleibt aber klar und schillert wieder sehr stark.

Die wässerige Auflösung des Schillerstoffs, so wie auch die geistige oder alkoholische, färbt die Lackmustinctur bleibend roth. Der Schillerstoff verhält sich demnach wie *eine Säure*, welche vielleicht mit dem Namen *Schillersäure* belegt werden könnte; aber das Sättigungsverhältnifs derselben mufs sehr gering seyn, da schon eine sehr geringe Menge einer Base die saure Reaction aufhebt. Es lag mir viel daran, nicht

nur das Sättigungsverhältniſs zu bestimmen, sondern auch die neutralen Verbindungen kennen zu lernen, welche der Schillerstoff mit den Basen bilden würde, aber hier traten Schwierigkeiten ein, die ich noch nicht besiegt habe, wie ich später erzählen werde.

Wenn man den Schillerstoff im Platintiegel der Weingeistflamme aussetzt, so schmilzt er unter starkem Aufblähen gleich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die einen dicken weiſsen Dampf ausstöſst, der fast wie verbrannter Zucker riecht und sich bald mit heller Flamme entzündet. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück, die beim fortgesetzten Glühen bei dem Zugange der Luft völlig verschwindet und keine Spur von einem Rückstand hinterläſst.

Erhitzt man den trockenen Schillerstoff in einer gläsernen Retorte über der Lampe, so erscheinen bald dunkelgelbe Dämpfe, die sich im Retortenhalse zu einer orangegelben Masse verdichten, dann geht etwas gelbbraunes Brenzöl über, und nur sehr wenig Gas entwickelt sich. In der Retorte bleibt nach starkem Glühen eine sehr voluminöse, fast metallisch glänzende Kohle zurück, die im Platintiegel vollkommen verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Bringt man nach beendigter Destillation etwas Wasser in die Vorlage, so löst sich beim Umschütteln alles zu einer etwas brenzlich riechenden, trüben, gelben, säuerlichen Flüssigkeit auf, in der einige ölige Theile und wenig gelbliche Flocken schwimmen. Die Flüssigkeit und die aus dem Halse der Retorte herabgeflossene gelbliche Masse reagiren stark sauer, entwickeln aber beim Erwärmen mit ätzendem Kali durchaus keine Spur von Ammoniak, woraus sich auf die Gegenwart des Azots in dem Schillerstoff hätte schlieſsen lassen.

Diese Versuche aber verdienen noch einmal sorgfältig studirt zu werden.

Ich versuchte nun das Sättigungsverhältnifs des Schillerstoffs mit sehr verschiedenen Basen zu bestimmen, aber ich habe keine zusammenstimmenden Resultate erhalten können. Eine Hauptschwierigkeit liegt wohl darin, dafs bei der Verbindung der Basen mit dem Schillerstoff gewifs ein Theil desselben zersetzt wird, welches die mehr oder weniger dunkle Farbe anzudeuten scheint, welche durch den Zusatz einer Säure nicht ganz entfernt werden kann. Ich habe versucht, den Schillerstoff im luftleeren Raume mit Basen in Berührung zu bringen, aber der Erfolg blieb derselbe, so dafs also nicht der Luft die Veränderung zuzuschreiben ist, wie dieses bei den gallussauren Salzen der Fall ist. Ich habe versucht, den Schillerstoff mit kohlensaurem und reinem Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Talkerde etc. zu verbinden, aber bei den erstern leichtauflöslichen Alkalien war ein Ueberschufs von Base nicht zu vermeiden und nicht abzuscheiden, auch gaben alle diese Auflösungen keine Krystalle, sondern trockneten zu mehr oder weniger braunen, in Wasser und in Alkohol leicht auflöslichen formlosen Massen ein, die einen bittern Geschmack besafsen und mit Wasser prächtig schillernde Auflösungen gaben.

Die Auflösung des Schillerstoffs gab mit keinem einzigen Metallsalze irgend einen Niederschlag, und selbst wenn sie mit irgend einer Base verbunden, war dieses der Fall nicht.

Ich gebe indessen noch nicht alle Hoffnung auf, diesen Gegenstand näher zu erörtern, und werde denselben zu einer gelegenern Zeit wieder aufnehmen. — Unterdessen schien es mir doch nicht überflüssig die elementare Zusammensetzung dieses Stoffs kennen zu lernen, und trug diese Arbeit meinem Sohne Herrmann auf, der sie mit grofser Sorgfalt ausgeführt hat. Ich füge sie hier bei.

Zusammensetzung des Schillerstoffs;

von *Herrmann Trommsdorff.*

Zu nachstehenden, nach Liebig's Methode angestellten Analysen diente vollkommen reiner Schillerstoff, der bei + 100° C. im Liebig'schen Apparate bis zu aufhörendem Gewichtsverlust einem Strom trockener Luft ausgesetzt worden war.

Analyse I. 0,614 Grm. Substanz gaben 1,165 Kohlensäure und 0,279 Wasser.

Analyse II. 0,537 Grm. Substanz gaben 1,015 Kohlensäure und 0,241 Wasser.

Analyse III. 0,679 Grm. Substanz gaben 1,288 Kohlensäure und 0,298 Wasser.

Die aus diesen Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse I.	Analyse II.	Analyse III.
Kohlenstoff	52,464	52,263	52,452
Wasserstoff	5,048	4,986	4,876
Sauerstoff	42,488	42,751	42,672
	100,000	100,000	100,000

Den Analysen entsprechen folgende Atome:

Atome.				Die aus Atomen berechnete Analyse.
Kohlenstoff	8	= 611,496	=	52,370
Wasserstoff	9	= 56,158	=	4,809
Sauerstoff	5	= 500,000	=	42,821
		1167,654		100,000

Das Mischungsgewicht konnte noch nicht bestimmt werden, da es noch nicht gelang eine feste Verbindung des Schillerstoffs mit einer Base darzustellen. Sehr merkwürdig ist der grofse Sauerstoffgehalt des Schillerstoffs.

Einige Versuche mit der Wurzelrinde von *Cornus florida*, besonders zur Darstellung eines angeblichen organischen Alkali's, *Cornin*;

von *Ph. L. Geiger*.

Die Wurzelrinde von *Cornus florida* wird seit längerer Zeit in Nordamerika als ein vorzügliches Fiebermittel angewendet, und Carpenter wollte darin ein organisches Alkali, das er *Cornin* nannte, aufgefunden haben (Magaz. f. Pharm. Bd. 15. S. 146). Die kleine Notiz läfst jedoch noch vieles zu wünschen übrig, auch konnte Trommsdorff in der Rinde von *Cornus mascula* nichts Aehnliches finden. (Dessen n. Journ. Bd. 17. St. 1. S. 30 ff.) Ich reihte darum auch das problematische Cornin in der 4ten Auflage meines Handbuchs den indifferenten bittern Substanzen ein.

Der Güte des Herrn Professor Bischoff dahier verdanke ich eine kleine Quantität dieser Wurzelrinde, welche derselbe von seinem Oheim, Herrn Apotheker und Droguist Bischoff, aus Nordamerika erhielt.

Um die Angabe Carpenter's näher zu prüfen und zugleich meinen Zuhörern den Weg im Allgemeinen zu zeigen, den man einschlagen mufs zur Auffindung der organischen Alkalien, stellte ich einige Versuche damit an.

Beschreibung der Rinde.

Es sind kleine Bruchstücke von 1 bis 3 Zoll Länge, 1/2 bis 1 Zoll Breite, 1/3 bis kaum 1 Linie Dicke, schwach rinnenförmig, zum Theil hin- und hergebogen, aufsen mit einem hell- oder dunkelgrauen Oberhäutchen bekleidet, glatt, aber auch hie und da ziemlich mit zerstreuten Wärzchen besetzt. Die Unterfläche ist etwas rauh, splitterig, hie und da mit

weifsem holzigem Splint besetzt, hellroth ins Braune, fast zimmtfarben, zum Theil mit einem Stich ins Violette. Die Rinde ist sehr brüchig, der Bruch matt, körnig, heller als die untere Fläche. Geruchlos, der Geschmack stark, aber nicht unangenehm bitter und etwas herb, fast chinaartig. (Anfangs April gesammelte frische Wurzelrinde von *Cornus mascula* hat im Ansehen viel Aehnlichkeit mit derselben, schmeckt aber im frischen Zustande sehr herb adstringirend, ohne merkliches Bitter, eben so die Rinde vom Stamm. Auch die Wurzel- und Stammrinde von *Cornus sanguinea* schmeckte frisch blos stark adstringirend.)

Chemische Versuche.

I. Sieben Drachmen gepulverte Rinde wurden mit kaltem Wasser nach der sogenannten Deplacirungs-Methode behandelt, d. h. man legte etwas Baumwolle in die Röhre eines Glastrichters, wo sich diese anfing zu erweitern, brachte das Pulver darauf, drückte es ein wenig ein und übergofs es wiederholt mit kaltem Wasser, bis das Durchlaufende nur wenig gefärbt mehr erschien. Die ersten Auszüge waren ziemlich gesättigt braunroth gefärbt und schmeckten stark bitter, zugleich adstringirend.

Aetzkalilösung bewirkte anfangs keine merkliche Veränderung in dem wässerigen Auszuge, später entstand eine gallertartige Verdickung.

Kohlensaures Natron veranlafste kaum merkbare Trübung.

Aetzammoniak verdunkelte den Auszug ohne die geringste Trübung.

Iodtinctur veranlafste weifsliche Trübung.

Salpetersäure gleichfalls.

Gallustinctur bewirkte durchaus keine Trübung oder Veränderung.

Salzsaure Eisenoxydlösung färbte aber den Auszug intensiv schwarzblau.

Nach diesen Reactionen war die Gegenwart eines organischen Alkali's in dem wässerigen Auszuge höchst zweifelhaft; und ich glaube nicht, daſs ein solches in Pflanzentheilen, die so reich an eisenbläuendem Gerbestoff sind, enthalten ist. Dennoch versuchte man die weitere Reinigung und Trennung der mittelst Wasser ausgezogenen Bestandtheile, besonders des bitteren Stoffes vom Gerbestoff. Man versetzte ihn mit etwas feuchtem Bleioxydhydrat und schüttelte tüchtig. Die Flüssigkeit war nach einiger Zeit nur noch blaſsgelb gefärbt und schmeckte jetzt rein bitter; salzsaure Eisenoxydlösung verdunkelte sie nicht mehr. Sie wurde im Wasserbade bis auf weniges verdampft, dann mit Aether geschüttelt, welcher weder Farbe noch Geschmack annahm. Man setzte jetzt Alkohol zu und schüttelte; die ätherisch weingeistige Flüssigkeit färbte sich jetzt gelblich und schmeckte bitter. Das wässerige Extract wurde sofort mit Aetherweingeist und zuletzt absolutem Alkohol erschöpft, bis auch dieser nichts mehr aufnahm. Es blieb eine bräunliche klebende Masse A zurück, die nur wenig bitter mehr schmeckte.

Der ätherweingeistige Auszug wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand noch ferner im Wasserbade erhitzt, bis er fast trocken war. Man erhielt 41 Gran einer hellbraunen, zähen, extractartigen Masse von äuſserst bitterm Geschmack und saurer Reaction. Diese wurde wieder mit Wasser verdünnt, wobei sie sich trübte, filtrirt und das Filtrat mit ohngefähr dem Doppelten Alkohol versetzt. Ein Theil wurde mit wenig Blutlaugenkohle geschüttelt, dann filtrirt. Das Filtrat war etwas entfärbt, hinterlieſs aber beim Verdampfen wieder ein ziemlich braungefärbtes sauerreagirendes Extract. Man behandelte nun den andern Theil mit neuen Mengen Blutlaugenkohle, bis eine Probe des ziemlich

verdünnten Filtrats fast ungefärbt erschien; aber auch jetzt erhielt man wieder beim Verdampfen eine bräunliche extractartige Masse. Durch diese Behandlung mit Thierkohle hatte sich das Bitter fast bis auf ein Drittel vermindert. Bei einem Versuch, es wieder aus der Kohle mittelst Alkohol und Ammoniak zu erhalten, erhielt man nur einen faden Auszug ohne alle Bitterkeit. Man behandelte nun sämmtliches bittere Extract anfangs mit absolutem Alkohol, welcher damit eine trübe Lösung gab. Das sich ablagernde schmeckte noch bitter, anfangs mit einer Empfindung von schwachem Süfs. Zusatz von Aether trübte die geistige Lösung auch, doch verschwand hierbei nicht der bittere Geschmack. Man versetzte es daher so lange mit Aether, als Trübung entstand; nach Ablagerung des Trübenden erschien die Flüssigkeit noch sehr blafs gelblich gefärbt. Da Blutlaugenkohle die Entfärbung nicht vollständig bewirkte, und man hierbei auch grofsen Verlust hatte, so versetzte man die Flüssigkeit mit etwas trockenem Bleioxydhydrat, welches sich damit schmutzig graubräunlich färbte. Von dem jetzt fast wasserklaren Filtrat destillirte man den Weingeist und Aether ab, bis auf etwa ½ Drachme Rückstand, welcher eine etwas trübe, wenig gefärbte, dickliche Flüssigkeit bildete, mit einigen dunkelgefärbten, auf der Oberfläche schwimmenden, balsamartigen Tröpfchen vermengt. Die Flüssigkeit schmeckte aufserordentlich bitter und reagirte sauer. Ob diese saure Reaction ihr als solche allein zukommt, oder vielleicht mit von bei der Destillation des Aethers gebildeter Lampensäure herrührt (vergl. Bd. V. S. 66. dieser Annalen), konnte bei der geringen Menge der Substanz nicht entschieden werden; dafs übrigens die saure Reaction ihr an sich schon zukommt, beweist eine kleine Probe, welche man der freiwilligen Verdunstung überliefs, wo also keine Lampensäure sich bilden konnte, und die gleichfalls einen sauer reagirenden Rückstand hinterliefs. Man überliefs die Flüssigkeit

der freiwilligen Verdunstung, nach 12 Stunden zeigten sich Andeutungen von Krystallisation. Die Probe, von welcher der Aether durch freiwillige Verdunstung entfernt wurde, bildete bereits zierliche, sternförmige Gruppen von zarten atlasglänzenden Kryställchen. Nach zwei Tagen hatte sich auch die ganze Masse in Krystallhäutchen von derselben Beschaffenheit verwandelt, nur waren sie mehr bräunlich.

Diese krystallisirbare bittere Substanz war sehr leichtlöslich in Wasser und Weingeist, auch Aether nahm sie, jedoch etwas schwierig im möglichst reinen Zustande auf, im unreinen Zustande wirkte er kaum darauf.

Aetzammoniak bewirkte in der wässerigen Lösung keine Trübung, sondern verdunkelte sie nur ein klein wenig.

Aetzkalilauge verhielt sich eben so.

Gallustinctur bewirkte gar keine Veränderung.

Iodtinctur verdunkelte sich damit durch sich ausscheidendes Iod.

Kalkwasser trübte sich nicht damit.

Salzsaure Eisenoxydlösung bewirkte weder Färbung, noch sonst eine Veränderung.

Salzsaure Barytlösung verhielt sich gleichfalls indifferent.

Bleizuckerlösung veranlaſste auch keine Trübung.

Bleiessig veranlaſste Trübung und Ausscheidung eines körnigen Niederschlags.

Etwas von der Lösung wurde mit Bleioxydhydrat geschüttelt und gelinde erwärmt. Der bittere Geschmack verschwand nicht merklich. (Vergl. hiemit Versuch VI. S. 221.) Man lieſs es noch einige Zeit unter öfterm Umschütteln stehen und filtrirte, das Filtrat schmeckte noch bitter, doch hatte es an Intensität verloren.

Sublimatlösung veranlaſste keine Trübung

Silbersolution einen häufigen, weiſsen, krystallinischen Niederschlag, der bei Lichtausschluſs nach 24 Stunden keine

Veränderung zeigte; beim Erhitzen veränderte sich derselbe auch nicht (die Substanz enthielt also keine Lampensäure); Zusatz von Salpetersäure machte ihn nur theilweise verschwinden, aber bei beträchtlicher Verdünnung mit Wasser verschwand derselbe vollständig.

Beim Erhitzen der Substanz im Platinlöffel schmolz sie leicht, schwärzte sich später unter Entwickelung brenzlicher, nicht ammoniakalischer weifser Nebel, entzündete sich, brannte mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer sehr aufgelockerten Kohle, welche beim anhaltenden Glühen unter Luftzutritt vollständig verschwand. Man erhitzte etwas mit Aetzkalilauge in einer Glasröhre. Durch den Geruch konnte man keine Ammoniakentwickelung wahrnehmen. Als das Gemisch fast trocken war entwickelte es beim fernern Erhitzen denselben Geruch, welcher sich bei der Einwirkung des Aetzkali's auf Papier bei der Kleesäurebildung entwickelt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstöpsel über die Röhre gehalten bildete von Zeit zu Zeit wenige weifse Nebel.

Hiernach mufs die bittere Substanz der Wurzelrinde von *Cornus florida* als ein eigenthümlicher organischer Stoff angesehen werden, der eher zu den Säuren, als zu den Basen zu zählen ist. Ob er wirklich stickstoffhaltig ist, wie die Reactionen mit Salzsäuredampf beim Verkohlen mit Kali anzuzeigen scheinen, kann nur durch eine genaue Elementaranalyse entschieden werden.

Die in Aether und Weingeist unlösliche Masse A vermischte man mit wenig Wasser, womit sie eine trübe Lösung gab. Man liefs ablagern und versetzte die klare wässerige Lösung mit schwachem Weingeist, bis keine Trübung mehr entstand. Diese reagirte weder sauer noch basisch, schmeckte schwach bitterlich. Starker Weingeist fällte sie in weifslichen Flocken, Kalkwasser trübte sie sehr schwach, Bleizucker verdickte sich damit vollständig weifslich, auch Kleesäure trübte

sich damit beträchtlich, Sublimatlösung veranlafste anfangs kaum opalisirende Trübung, später aber stärkere, Aetzammoniak eben so, salzsaures Eisenoxyd bewirkte braune Verdunkelung ohne Trübung. Etwas davon wurde erhitzt und eingeäschert, unter brenzlichem Geruch verkohlte der Rückstand mit Flamme und hinterliefs viel einer weifsen Asche, die alkalisch schmeckte und reagirte. Salzsäure bildete unter Brausen damit eine etwas trübe Lösung, Aetzammoniak vermehrte die Trübung ein wenig. Kleesäure fällte die ammoniakhaltige Lösung stark weifs, blausaures Eisenkali färbte die saure Lösung etwas blau.

Das durch wässerigen Weingeist Abgeschiedene der Lösung von A war eine zähe klebende Masse von fadem, etwas salzigem Geschmack. Gegen die genannten Reagentien verhielt es sich wie die geistig wässerige Lösung.

Die beim Behandeln mit wenig Wasser aus der Masse A geschiedene weifse Substanz löste sich in mehr Wasser auch leicht und vollständig. Kalkwasser trübte sie fast gar nicht, dagegen Kleesäure und Bleizuckerlösung sehr stark; Aetzammoniak und Sublimatlösung veranlafsten fast keine Trübung.

Hiernach ist die Masse A vorzüglich Gummi, dem noch etwas bittere Substanz anhing, mit Kalksalzen, vielleicht auch Magnesiasalzen und etwas Kalisalzen, deren Säure eine organische, vielleicht Aepfelsäure ist, was nicht näher untersucht wurde. Die Asche zeigte aufserdem einen geringen Gehalt an Eisen und Kieselerde an.

II. Da die Rinde noch ziemlich bitter und herb schmeckte, wurde sie auf gleiche Weise in demselben Apparate mit Weingeist von 0,845 behandelt, so lange sich dieser damit färbte. Der Auszug war ziemlich gesättigt braunroth und schmeckte mehr herb als bitter. Er wurde eben so wie der wässerige mit Bleioxydhydrat behandelt, welches ihn gleichfalls so stark als den wässerigen entfärbte, so dafs die Flüssigkeit nur noch

blafsgelb erschien und nicht mehr auf Gerbstoff reagirte. Bleioxydhydrat ist daher vorzüglich geeignet organische Substanzen von Farbstoff und Gerbstoff sowohl aus der wässerigen als geistigen Lösung zu befreien, wenn diese selbst damit keine unlösliche Verbindung eingehen.

Der Weingeist wurde im Wasserbad bis auf ungefähr eine halbe Unze abdestillirt; es hatte sich aus dem Rückstande ein gelblichweifses, körniges Pulver B ausgeschieden, welches, durch Filtration getrennt und mit etwas Wasser abgewaschen, getrocknet 8 Gran wog. Das Filtrat verdampfte man fast zur Trockne, behandelte den Rückstand erst mit absolutem Alkohol und setzte dann Aether zu, welcher in keinem Verhältnifs eine Trübung der Lösung veranlafste. Man behandelte die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wieder mit Blutlaugenkohle, wodurch sie zwar entfärbt wurde, zugleich aber verschwand der bittere Geschmack gröfstentheils. (NB. dieser Versuch wurde früher angestellt als der sub No. I. mit dem wässerigen Auszuge.)

Eine Probe versetzte man mit noch mehr Thierkohle und schüttelte, wobei aller bittere Geschmack verschwand. Es wurde ferner etwas von der mit Wasser versetzten bittern Flüssigkeit mit viel Bleioxydhydrat geschüttelt, auch hierdurch verschwand der bittere Geschmack vollständig. Aus der mit Thierkohle behandelten geistig ätherischen Flüssigkeit erhielt man durch Destillation und Verdampfen des Rückstandes zuletzt an der Luft eine kaum ½ Gran betragende Masse von blafsgelblicher Farbe, sehr bitterem Geschmack und saurer Reaction, der mit der Zeit vollständig austrocknete und Andeutungen einer körnig krystallinischen Structur zeigte. Er war luftbeständig, beim Erhitzen verhielt er sich wie die früher untersuchte bittere Substanz und verbrannte vollständig. In Wasser löste er sich nur theilweise, die Lösung

verhielt sich auch gegen die angezeigten Reagentien wie jene, nur brachte Bleiessig einen bedeutenden weifsen flockigen Niederschlag hervor, der aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwand. Es war also derselbe Bitterstoff in etwas weniger reinem Zustande.

Das Pulver B war geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser ganz unauflöslich, beim Kochen mit demselben schmolz es nicht und schien sich auch nicht merklich zu lösen; doch blieb beim Verdampfen der klaren, über dem Ungelösten stehenden Flüssigkeit ein geringer weifslicher Rückstand von schwach bitterem Geschmack; selbst als man das ungelöste Pulver noch zweimal aufs Neue mit Wasser kochte, hinterliefs die Flüssigkeit immer einen Hauch eines weifsen, jetzt geschmacklosen Rückstandes. In Weingeist war es etwas schwerlöslich, leichter in heifsem als in kaltem; beim freiwilligen Verdunsten der geistigen Lösung blieb die Substanz im unveränderten Zustande zurück. Einzelne Theilchen zeigten besonders im Sonnenlicht ein glänzend krystallinisches blätteriges Ansehen. In Aether löste sich die Substanz sehr leicht; beim Verdunsten der Lösnng blieb sie als eine schneeweifse körnigkrystallinische Masse zurück, die als ein dünner Ueberzug auf einem Uhrglas in gewissen Richtungen schön farbig opalisirte. Die Lösungen dieser Substanz reagirten weder sauer noch basisch. Beim Erhitzen der Substanz schmolz sie leicht, entwickelte beim stärkern Erhitzen weifse Nebel von etwas brenzlich schwach harzigem Geruch, entzündete sich dann und brannte mit sehr heller rufsender Flamme, einen Hauch einer gelblichen ascheähnlichen Substanz zurücklassend, welche jedoch beim Glühen schnell verschwand. Das Platin, worauf es verbrannt wurde, war etwas buntfarbig angelaufen. Zu keiner Zeit konnte hiebei Ammoniakentwickelung wahrgenommen werden. *Aetzkalilauge* greift die Substanz gar nicht an, selbst beim Kochen mit ganz concentrirter

Lauge schmolz sie nicht einmal. *Salzsäure* schien auch kaum merklich darauf einzuwirken. *Vitriolöl* färbte sich damit schön gelbroth, Zusatz von wenig Wasser verwandelte die Farbe in schwarz, bei vermehrtem Zusatz von Wasser verschwand diese Farbe vollständig und es schieden sich weifsliche Flocken aus. *Salpetersäure* wirkte kalt nur langsam darauf ein, die Substanz färbte sich ein wenig und löste sich darin zum Theil. Beim Erhitzen löste sich alles schnell, es entwickelten sich wenige rothe Dämpfe; beim Erkalten trübte sich die Lösung und es lagerte sich etwas eines weifsen Pulvers ab. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schieden sich viel weifse Flocken aus von scheinbar unveränderter Substanz, die sich aber gegen die Oberfläche der Flüssigkeit erhoben. Möglichst *concentrirte Essigsäure* löste die Substanz schon in der Kälte, mehr noch in der Wärme in ziemlicher Menge auf; auf Zusatz von Wasser schied sie sich wieder in weifsen Flocken aus, die sich auch auf die Oberfläche erhoben.

Man löste etwas von der Substanz in Weingeist, und setzte wenig Wasser bis zur anfangenden Trübung zu; hierauf wieder Weingeist bis zum Aufhellen der Lösung. Diese wurde mit *Ammoniak*, *Gallustinctur*, *Silbersolution*, *Bleizuckerlösung*, *Sublimatlösung* und *salzsaurem Eisenoxyd* einzeln versetzt. Keins dieser Reagentien bewirkte eine Veränderung aufser weifslicher Trübung von Wassergehalt, welche auf Zusatz von wenig Weingeist immer vollständig wieder verschwand. Etwas davon in einem Glasröhrchen erhitzt schmolz leicht, beim stärkern Erhitzen zertheilte es sich an den Wandungen und einzelne Tröpfchen lagerten sich etwas höher ab. Die Substanz wurde nun schwarz, verbreitete einen brenzlichen Geruch und verkohlte. (Die Verbrennung siehe oben.)

Eine Probe wurde mit sehr concentrirter Aetzkalilauge anhaltend erhitzt, bis das Salz trocken war; die Substanz blieb

immer ausgeschieden, verkohlte zuletzt unter brenzlichem Geruch, ohne dafs man im geringsten Ammoniakentwickelung wahrnehmen konnte. Nach diesen Versuchen mufs diese Substanz als ein eigenthümlicher indifferenter stickstofffreier Stoff angesehen werden, der sich zunächst den Harzen anreiht, sich aber durch die angegebenen Merkmale zum Theil auszeichnet.

III. Durch die wiederholte Behandlung mit Wasser und Weingeist verlor die Rinde 5 Scrupel an Gewicht. So höchst unwahrscheinlich es war, dafs darin noch ein organisches Alkali oder überhaupt ein wirksamer organischer Pflanzenstoff enthalten sey, so wurde sie dennoch, um dem Carpenterschen Cornin vielleicht mehr auf die Spur zu kommen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Das Wasser drang jedoch gar nicht in die Rinde ein, indem sich diese gleichsam fettig dagegen verhielt. Man rieb sie darum mit etwas saurem Wasser an, wo sie sich dann leicht extrahiren liefs. Der Auszug war besonders anfangs wieder, gegen Erwarten, ziemlich stark braunroth gefärbt.

a) *Aetzammoniak* bildete damit anfangs einen hellen, bei weiterem Zusatz ziemlich dunkel erscheinenden Niederschlag. Auch *ätzendes* und *kohlensaures Kali* trübten die Lösung nicht unbeträchtlich. Man versetzte nun die Flüssigkeit vorsichtig so lange mit Aetzammoniak, als noch ein weifslicher Niederschlag entstand, dieser wurde gesammelt und getrocknet. Er war ganz geschmacklos, beim Erhitzen schwärzte er sich unter kaum merkbarem brenzlichem Geruch, verglimmte und wurde nur schwierig nach und nach grauweifs, ohne übrigens weder zu schmelzen oder sonst eine Veränderung zu zeigen. Die graue Asche schmeckte schrumpfend alkalisch, mit Wasser übergossen zischte sie, und die Flüssigkeit reagirte alkalisch. Salzsäure lösste alles ohne Aufbrausen zu einer bräun-

lichen Flüssigkeit auf. Aetzammoniak bildete in der Lösung eine geringe Menge eines weifslichen aufgequollenen Niederschlags, blausaures Eisenoxydulkali färbte die saure Lösung stark blau. Etwas von dem Präcipitat erhitzte man mit sehr concentrirter Aetzkalilauge, es entwickelte sich blos ein brenzlicher Geruch; salzsaure Dämpfe zeigten nur zweifelhafte Spuren von Ammoniakentwickelung an; etwas davon wurde mit Vitriolöl erhitzt, es entstand unter Schwärzung heftiges Aufbrausen; bei Annäherung der Oeffnung des Glasröhrchens an eine Flamme zeigte sich ein blaues Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxydgas. Hiernach besteht der mit Ammoniak zuerst erhaltene Niederschlag gröfstentheils aus kleesaurem Kalk, vielleicht auch mit einer Spur von phosphorsaurer Bittererde-Ammoniak, Eisen und wohl auch Mangan, was nicht weiter untersucht wurde.

b) Der mit Ammoniak bereits behandelte salzsaure Auszug der Rinde wurde aufs Neue mit Aetzammoniak versetzt. Man erhielt jetzt einen dunkel schmutzig-violetten flockigen Niederschlag, der getrocknet ein grauschwarzes Pulver darstellte. Er war ganz geschmacklos, in Wasser und Weingeist unauflöslich, in Salzsäure löste sich derselbe leicht mit gelber Farbe auf, weder Alaunlösung noch Gallustinctur bewirkten Veränderung in der Lösung; Aetzammoniak schlug ihn aber wieder in schmutzig-violetten Flocken nieder. Beim Erhitzen verglimmte er unter schwach brenzlichem Geruch und hinterliefs nach anhaltendem Glühen eine ziemlich dunkelgraugefärbte Asche von schrumpfend alkalischem Geschmack. Salzsäure löste sie unter etwas Brausen zu einer hochgelben Flüssigkeit, welche von Ammoniak mit bräunlichen Flocken gefällt wurde; blausaures Eisenkali bewirkte in der sauren Auflösung einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Die Asche mit Soda auf dem Platinblech geschmolzen zeigte, von Mangangehalt herrührend, eine grüne Farbe.

Etwas von dem Niederschlag mit Vitriolöl erhitzt brauste gleichfalls stark auf unter starker Schwärzung der Masse. Eine Entzündung des Gases konnte diessmal nicht wahrgenommen werden. Demnach war der zweite Niederschlag mit Aetzammoniak ebenfalls kleesaurer Kalk, verbunden mit einem eigenthümlichen Farbstoff der Rinde, der sich besonders durch seine Leichtlöslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Aetzammoniak auszeichnet. Auch Aetzkalilauge greift diese Verbindung des Farbestoffs mit kleesaurem Kalk in der Hitze nur langsam an, und färbt sich damit gelblich. Die Asche dieses Farbstoffs zeichnet sich besonders durch ihren starken Eisen- und Mangangehalt aus.

c) Die von dem farbigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit war ganz wasserklar, auf Zusatz von kohlensaurem Kali entstand noch eine nicht unbeträchtliche Trübung und ein weifser Niederschlag lagerte sich bald ab. Dieser war geschmacklos; beim Erhitzen färbte er sich nur etwas grau ohne Schwärzung und ohne einen Geruch zu entwickeln. Später wurde die Asche heller, jedoch nicht ganz weifs, sie schmeckte schrumpfend alkalisch, löste sich leicht und vollkommen in Salzsäure ohne Brausen zu einer kaum gelblichgefärbten Flüssigkeit auf. Aetzammoniak fällte daraus nur wenige weifsliche Flocken, blausaures Eisenkali färbte die saure Auflösung bläulich. Das nicht geglühte weifse Pulver löste sich gleichfalls in Salzsäure, aber unter starkem Brausen, vollständig auf. Gegen Aetzammoniak und blausaures Eisenkali verhielt sich die Lösung wie das geglühte. Hiernach war also der hier zuletzt erhaltene Niederschlag ein Gemisch von kohlensaurem Kalk mit kohlensaurer Magnesia und einer Spur Eisen.

IV. Das eigenthümliche Verhalten der mit Wasser und Weingeist erschöpften Rinde gegen salzsäurehaltiges Wasser, dafs sie nämlich dieses nur schwierig annahm, so wie die

etwas schwere Löslichkeit des Stoffes B in Weingeist, liefs vermuthen, dafs die Rinde noch mehr von demselben enthielt. Man behandelte sie daher wiederholt mit Aether, mit Unterstützung von Wärme, und erhielt wirklich noch eine Parthie dieses Stoffes, jedoch in etwas gefärbtem Zustande. Ein Versuch, ihn durch wiederholtes Lösen in Aether und Behandeln mit Bleioxyd zu entfärben, gelang nicht. Gegen Lösungsmittel und die sub No. II. angezeigten Reagentien verhielt er sich durchaus eben so wie jener, nur färbte sich das Aetzkali nach dem Glühen mit demselben beim Erkalten stärker grün, was von einem gröfsern Gehalt des manganhaltigen Farbstoffes herrührt. (Vergl. S. 218.) Sämmtlicher unreine Stoff wurde in Aetherweingeist gelöst, wozu verhältnifsmäfsig viel erforderlich war, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, bis die Flüssigkeit kaum mehr gefärbt erschien, dann der Aether und Weingeist vom Filtrat abdestillirt. Der Rückstand war jetzt fast ganz farblos, höchst locker, körnig, blätterig-krystallinisch, und verhielt sich übrigens wie die früher erhaltene Substanz B.

V. Die durch die bisher angewendeten Lösungsmittel erschöpfte Rinde hatte jetzt einen etwas säuerlichen adstringirenden Geschmack. Eine Probe davon wurde mit Wasser gekocht und kochend filtrirt. Die heifs klare braune Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und nahm eine, einem kalten Decoct von China fusca ähnliche, Farbe an.

Salzsaures Eisenoxyd fällte sie stark in schwarzblauen Flocken.

Iodhaltende Hydriodsäure bewirkte schmutzigblaue Färbung, die besonders beim Verdünnen mit Wasser bald theilweise verschwand.

Demnach enthielt die Rinde noch gerbstoffhaltiges Stärkmehl.

VI. Um die mittelst Bleioxyd aus den Auszügen I. und II.

erhaltenen Niederschläge etwas weiter zu untersuchen, vertheilte man sie, nachdem sie gehörig mit Wasser gewaschen waren, in Wasser und leitete so lange Hydrothionsäure durch, bis diese in der Flüssigkeit stark vorherrschte, und filtrirte. Das Filtrat aus dem wässerigen Auszuge war stark braungefärbt und trübte sich; man filtrirte nochmals und verdampfte das Filtrat im Wasserbad bis auf weniges, versetzte den Rückstand so lange als Trübung entstand mit absolutem Alkohol und zog ihn wieder ab. Der braune Rückstand schmeckte stark adstringirend und zugleich bitter. Man verdünnte ihn wieder mit Wasser, wo er sich aufs Neue trübte, und legte in die wässerige Lösung eine enthaarte thierische Haut, wie sie von den Lohgerbern zubereitet wird, wodurch sich die Flüssigkeit stark entfärbte und den adstringirenden Geschmack verlor, dagegen der bittere reiner hervortrat; auch röthete die anfangs sauer reagirende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr merklich. Die Haut nahm eine lederartige Beschaffenheit und dunkle Farbe an. Eisenoxydsalze brachten jedoch noch eine blauschwarze Färbung darin hervor. Eine Probe wurde mit thierischer Kohle geschüttelt. Das Filtrat war jedoch im Gegentheil stärker braun gefärbt als vorher. Salzsaures Eisenoxyd bewirkte in derselben jetzt nur noch eine schmutzig schwarzgrüne Verdunkelung. Die Reaction mit Eisenoxydsalzen ist demnach wohl nur von aus dem Gerbestoff gebildeter Gallussäure herzuleiten, auf welchen die Thierkohle zum Theil zerstörend einwirkte. Beim Verdampfen der Flüssigkeit blieb eine braunrothe, sehr bitter und etwas herb schmeckende, sauer reagirende Flüssigkeit, welche nicht weiter untersucht wurde.

Das Filtrat aus dem weingeistigen Auszuge war ganz wasserhell, bräunte sich jedoch an der Luft bald ein wenig. Man filtrirte nochmals und verdampfte das Filtrat bis auf wenige Tropfen auf dem Wasserbade. Die bräunliche, stark

adstringirende und nur wenig bitterliche Flüssigkeit gab mit Kalkwasser eine violettrothe Färbung, woraus sich später braune Flocken ablagerten. Salzsaures Eisenoxyd bewirkte einen blauschwarzen Niederschlag, der bei überschüssigem Eisensalz schmutzig wurde. Sie wurde mit Wasser verdünnt und mit enthaarter Thierhaut wie oben behandelt. Man erhielt eine nur noch bitterschmeckende Flüssigkeit, während die Haut wieder lederartig wurde. Die Flüssigkeit reagirte noch schwach sauer. Kalkwasser und salzsaures Eisenoxyd verhielten sich wie gegen die nicht mit Thierhaut behandelte Flüssigkeit. Bleiessig gab damit einen starken weifsen Niederschlag. Mit Bleioxydhydrat geschüttelt verschwand aller Geschmack, und das Filtrat verhielt sich als reines Wasser. (Vergl. Versuch I. S. 210.)

Der durch Hydrothionsäure aus dem weingeistigen Auszuge erhaltene Niederschlag von Schwefelblei, aus welchem die eben erwähnte geringe Menge von Bitterstoff und Gerbstoff abgeschieden worden war, wurde mit Weingeist gekocht und heifs filtrirt. Das Filtrat war wasserhell, frei von Gerbstoff, beim Verdampfen und Erkalten desselben lagerten sich anfangs gelbe krystallinische Theile ab, die gröfstentheils als Schwefel erkannt wurden, später fiel noch etwas von der weifsen harzähnlichen pulverigen Masse B nieder. Hiernach scheint sich diese Substanz gegen Bleioxyd gewissermafsen auch als eine schwache Säure verhalten zu haben.

Das aus dem wässerigen Auszuge erhaltene unreine Schwefelblei lieferte mit Weingeist behandelt noch ein wenig unreinen Gerbstoff, der nicht weiter untersucht wurde.

Demnach schlug Bleioxyd aus dem wässerigen und geistigen Rindenauszug neben (zum Theil verändertem, braungefärbtem) Gerbestoff auch etwas von der bittern und harzähnlichen Substanz nieder. Ob aufserdem eine andere Pflanzensäure noch mit gefällt wurde, konnte wegen der geringen

Menge nicht untersucht werden. In jedem Fall mufs ihre Menge, wenn eine solche vorhanden war, unbedeutend gewesen seyn.

Als Resultat dieser Untersuchung, welche wegen Mangel an Rinde nicht weiter ausgeführt werden konnte, geht hervor:

1) Dafs sie eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz enthält, welche mehr saure als basische Eigenschaften hat, und der sie ihren bittern Geschmack verdankt. Man kann sie *Cornin* oder auch *Corninsäure* nennen.

2) Dafs sie ziemlich viel eisenbläuenden Gerbestoff enthält, dem sie ihren adstringirenden Geschmack verdankt.

3) Eine besondere krystallinische indifferente Substanz, die sich nach ihren Eigenschaften den Harzen zunächst anreiht.

4) Kleesauren Kalk und ein anderes Kalk- und Magnesiasalz, zum Theil an eine organische Säure, etwa Aepfelsäure, wohl auch Phosphorsäure?, gebunden.

5) Zweierlei Farbstoffe, von welchen einer sich durch seine leichte Löslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Alkalien und durch seinen starken Eisen- und Mangangehalt auszeichnet, der andere umgekehrt mehr saure Eigenschaften besitzt, indem er sich durch Bleioxyd, nebst Gerbestoff sowohl aus der wässerigen als geistigen Lösung abscheiden läfst; wahrscheinlich aber ist dieser ein Zersetzungsproduct des Gerbestoffs selbst.

6) Gummi.

7) Ein wenig Stärkmehl mit Gerbestoff verbunden, welches der Grund ist, dafs die Abkochung der mit kalten Lösungsmitteln erschöpften Rinde beim Kochen mit Wasser eine beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit bildet; wahrscheinlich auch eine geringe Menge Zucker.

8) Das *Carpenter'sche Cornin* existirt nicht, und derselbe hat sich wahrscheinlich durch die in der Rinde enthaltenen unlöslichen Kalksalze, die im unreinen Zustande noch etwas von dem bittern Stoffe mit niederrissen, täuschen lassen.

Herr Professor Bischoff versprach mir noch mehr Wurzelrinde von diesem Baume zu verschaffen, wo ich die Versuche über die zwei aufgefundenen eigenthümlichen Stoffe weiter auszuführen gedenke.

Zweite Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Miscellen.

Baryta muriatica gegen Gesichtsschmerz;

von Dr. *Windisch.*

Ein 60jähriger Schneider litt bereits 7 Jahre an heftiger Nevralgia facialis; alle dagegen angewendeten Mittel hatten keinen Erfolg, bis endlich folgende Tropfen verordnet wurden:

R. Barytae muriaticae Drachm. semis,
Aq. Chamomillae anisatae Unc. tres,
Tinct. anodynae compositae (Laudan. liquid. Sydenhami?) Drachm. unam.
Misce. Dr. Sr. Stündlich 40 Tropfen zu nehmen.

Nachdem die Arznei 3 Tage lang fortgebraucht war, hörten plötzlich alle Schmerzen bleibend auf und der Genesene wurde entlassen.

(Klinischer Bericht über die im Pester Bürgerhospital bei St. Rochus 1833 aufgenommenen Kranken.)

Rumex aquaticus

ist nach Thomson gegen Herpes labialis und Ichthyosis von Nutzen.

Rohe Kartoffeln gegen Scorbut.

Die schon öfters beobachtete vortreffliche Wirkung der rohen Kartoffeln gegen Scorbut auf der See bestätigte auch Dr. Roussel de Bauzène nach seinen neuern Erfahrungen.

Aether chloricus.

Unter diesem Namen wird jetzt in Nordamerika ein Präparat sehr häufig angewendet, das man erhält, indem man trockenen chlorichtsauren Kalk (Chlorkalk) in einer Glasretorte mit langem Halse mit Alkohol (von welcher Stärke? D. R.) sättigt (? D. R.) und überdestillirt. (Nach dieser unbestimmten Vorschrift erhält man wohl nichts anderes als den von Liebig untersuchten flüssigen Chlorkohlenstoff mit Alkohol vermischt; vergl. diese Annalen Bd. I. S. 198. D. R.) Die Flüssigkeit ist klar und hat einen stechend ätherischen und etwas mit Chlor verwandten Geruch und angenehm süfs und weinigten Geschmack. Man lobt dieses Product wohl mit Recht als stärkendes, analeptisches, belebendes Mittel, besonders gegen krampfhaftes Asthma und in adynamischen Zuständen mit und ohne Fieber. Blundel, der ihn aufs dringendste empfiehlt, fand ihn weit besser und sicherer wirkend als Salzäther und Schwefeläther. Er gibt ihn häufig ungefähr in einer Dosis von einer halben Drachme.

Ueber die Opiumtinctur;
von Hrn. *Hottot.*

Die Bereitung der so allgemein angewendeten Tinctura thebaica weicht nach dieser Mittheilung in den verschiedenen Ländern sehr bedeutend von einander ab. So schreibt der *Pariser Codex* vor, das wässerige Opiumextract in Alkohol aufzulösen, im Verhältnifs von 1 zu 12; die *Londoner Pharmacopoe:* gepulvertes Opium 2½ Unzen, auf 2 Pfund schwachen Alkohol; die *Edinburger:* 1 Unze Opium und 1 Pfund Alkohol; die von *Dublin:* 3 Unzen und 1 Pfund schwachen Weingeist; die von *Wien:* 2 Unzen Opium mit 2 Pfund Alkohol. In den *vereinigten Staaten* ist vorgeschrieben: gereinigtes Opium (geistiges Extract) eine Unze auf 1 Pfund Alkohol; und eine Opiumtinctur nach der Pharmacopoe von *Lissabon* bereitet, enthält: gereinigten Opium eine Drachme, Alkohol 1 Pfund und Wasser 2 Pfund, und wird in Dosen bis zu einer Unze angewendet.

Um nun bei der Anwesenheit so vieler fremden Aerzte in Paris einigermafsen Gleichförmigkeit in die Anwendung dieses heroisch wirkenden und häufig gebrauchten Mittels zu bringen, schlägt der Verfasser vor, die Formel des Codex dahin zu vereinfachen:

Ausgesuchtes Opium	1 Unze
Alkohol von 22°	1 Pfund,

eine Vorschrift, welche mit den meisten andern so ziemlich im Einklang stehen wird. *)

Hr. Hottot ergreift zugleich die Gelegenheit den Wunsch zu äufsern, dafs der Codex überhaupt durchgesehen, zu einem der Wissenschaft würdigeren Range erhoben, und mit den verschiedenen Pharmacopöen Europa's mehr in Uebereinstimmung gebracht werden möge.

*) Dieses Palliativ reicht nicht aus. D. R.

Granatwurzelsyrup, dargestellt durch unmittelbare Concentration.

Man weiſs, mit welcher Leichtigkeit der gröſste Theil der Säfte, oder der. extractive organische Stoffe einschlieſsende Producte, sich durch die Einwirkung der Wärme während des Abdampfens, sowohl wegen der Reaction verschiedener Stoffe unter einander, wie auch der durch die Luft sich bildenden andern Verbindungen, welche nicht präexistirten, zersetzen. Aus diesem Grunde strebten auch die Praktiker nach Methoden der schnellen Abdampfung, um diesen Unannehmlichkeiten zu entgehen und dem Medicament seine ganze Kraft zu erhalten. Herr Dublanc der jüngere, Apotheker zu Troyes, aufs Neue von diesen Ideen geleitet, hat, den Syrup der Granatwurzel betreffend, wovon die bandwurmtreibende Wirkung gegenwärtig vollkommen erkannt ist, eine Reihe von sehr genau ausgeführten Versuchen unternommen, die ihn endlich zu diesem Ziele geführt haben. Wir beeilen uns davon Kenntniſs zu geben, überzeugt, daſs sie, wie er es selbst hofft, mehrere andere nützliche Anwendungen haben werden.

Dieser geübte Praktiker hat zuerst durch genaue Versuche erkannt, daſs das kalte Wasser eine gröſsere und reinere Menge extractiver Theile aus der Rinde der Granatwurzel aufnimmt, als das kochende Wasser, welches nur ein dickes, trübes, theilweise unlösliches Product liefert; mit Hülfe einer raschen Abdampfung des Auszugs aus der Rinde hat er aus 2 Unzen derselben (die gewöhnliche Gabe für einen Erwachsenen) ein trockenes, in durchscheinenden Schuppen bestehendes, wenig bitteres und schwach zusammenziehendes Extract erhalten, das 4 Drachmen oder den 4ten Theil des Gewichts der Rinde betrug. Indem er sofort die gröſste

Menge Extract in dem möglichst geringsten Verhältnisse an Wasser ohne alle Wärme und durch eine unmittelbare Abdampfung concentriren wollte, liefs er dieselbe Menge Wasser 5 oder 6 Mal wiederholt, jedesmal über eine neue Quantität Rinde nach und nach hindurchgehen, die von dem Herrn Boullay vorgeschlagene Methode anwendend. Die Flüssigkeit, welche er dadurch erhielt, zeigte 15° des Syrupareometers; dieselbe besafs eine vollkommene Durchsichtigkeit und hielt sich lange, ohne sich zu trüben; sie lieferte ihm in wenig Augenblicken durch eine schnelle Abdampfung 50 Procent trockenes Extract. Er glaubt demnach mit Recht, dafs, indem man diese Flüssigkeit zu 15° anwende, er die wirksame Substanz des unversehrten und unveränderten Arzneimittels biete. Mit dieser nun hat er den Syrup dargestellt, wovon hier die Vorschrift folgt und welche er zum medicinischen Gebrauch vorschlägt:

Man nimmt gleiche Theile des Macerations-Products der Wurzel der Granatrinde (15° des Areometers zeigend) und weifsen Zucker, löst den letztern mittelst der Wärme des Wasserbades darin auf, colirt und bewahrt zum Gebrauche auf. Dieser Syrup repräsentirt, wie die Granatrinde, den 4ten Theil seines Gewichts an wirksamen Extract, und 4 Unzen z. B. entsprechen 2 Unzen der Wurzel.

Der Zustand der Concentration des Auszuges erfordert, der Erhaltung des Productes wegen, gleiche Theile Zucker.

Es ist, die Darstellungsweise des Arzneimittels betreffend, leicht einzusehen, dafs es, während es im Ganzen die bandwurmtreibenden Eigenschaften der Granatwurzelrinde enthalten mufs, der letzteren in der Anwendung durch die Leichtigkeit, in der es verabreicht werden kann, vorzuziehen ist.

Wenn man sieht, mit welcher Ausdauer die Praktiker anstreben, für die Darstellung der Arzneimittel genaue und

gründliche Methoden zu geben, so kann man nur lebhaft wünschen, endlich den neuen, auf den mehr mit dem Gange der Ideen und den Fortschritten der Wissenschaft im Einklange stehenden Grundlagen beruhenden, Codex erscheinen zu sehen.

Mastix-Lösung für hohle Zähne.

Es sind mehrere Mittel, die hohlen Zähne auszufüllen, im Gebrauch; es bestehen dieselben bald in balsamisch harzigen oder salzigen Gemischen, bald in den leichtflüssigen Metalllegirungen des Herrn Darcet, oder gewöhnlicher in metallischen Blättchen von Gold, Silber, Blei etc., welche man mit Hülfe eines mehr oder weniger grofsen Druckes in die Höhlung eindrückt. Allein diese Methoden sind oft unausreichend oder unanwendbar, wenn der Zahn sehr stark angegriffen oder der Nerv sehr empfindlich ist. Im ersten Fall bleibt die eingebrachte Masse nur geringe Zeit kleben, und im 2ten ist es des Schmerzes wegen, den die Operation zur Folge hat, unthunlich einen ausreichenden Druck anzuwenden. Es folgt deshalb hier eine Zusammensetzung, wovon die Erfolge für die angeführten Umstände Vortheil zu bieten versprechen. Man löse nämlich 4 Theile Mastix in 1 Theil Aether auf. Die Auflösung dieses harzigen Körpers erfolgt in der Kälte leicht in einem verschlossenen Gefäfse, indem sich eine citronengelbe ölartige Flüssigkeit bildet, die an der Luft wie geschmolzene Butter fliefst und bald einen weichen pechartigen Rückstand läfst, welcher weiter getrocknet bald in der Kälte zerreiblich wird, allein in dem Zahne leicht wieder erweicht.

Bei der Anwendung zu dem bezeichneten Gebrauche dieser Lösung durchnäfst man damit ein Kügelchen Baumwolle von der für die betreffende Zahnhöhlung berechneten Gröfse; nachdem man diese Höhlung ausgetrocknet und gereinigt hat, bringt man die Baumwolle in dieselbe, ohne Anwendung eines schmerzhaften Druckes, und füllt sie so vollkommen als möglich davon aus. Durch die Wärme des Mundes wird der Aether sich bald verflüchtigen und es wird ein Harz zurückbleiben, welches an den Unebenheiten des angegriffenen Zahns sich befestigt; das Harz ist hinreichend weich, um, ohne sich zu zerreiben, zusammen zu halten, wodurch das Innere des Zahns gegen die Einflüsse der Luft, kalter und warmer Speisen, gesichert wird.

Racahout;

von Prof. *Dierbach.*

An mehreren Orten Deutschlands wird seit einiger Zeit unter obigem Namen ein feines weifses Pulver verkauft, das man als ein ganz vorzügliches Nahrungs- und Stärkungsmittel für kleine Kinder, für Schwache und Kranke rühmt, weshalb es wohl nicht unpassend ist, darüber einige Notizen zusammen zu stellen.

In der Türkei soll man verschiedene Eichel-Arten, zumal die von Quercus Ballota, durch Eingraben in die Erde so zubereiten, wie dies bei dem Cacao gewöhnlich ist, in der Absicht, ihnen dadurch den herben Geschmack zu nehmen; darauf werden sie getrocknet, geröstet, gemahlen und mit gepulvertem Zucker, Gewürzen u. s. w. gemischt, was man dann *Palamont* und das daraus bereitete Getränk oder

Nahrungsmittel, *Racahout* nennt. Nach Herrn Bourlet von Amboise werden diese Eicheltränke in den Harems der Türken vielfach in der Absicht verzehrt, die Frauenzimmer dadurch wohlbeleibt zu machen. Gedachter Herr Bourlet unternahm es, solchen Eichelbereitungen auch in Frankreich Eingang zu verschaffen; er wandte sich deshalb, um dazu die Erlaubnifs zu erhalten, an das französische Ministerium, das die Sache der medicinischen Academie vorlegte, um zu erfahren, ob in den Eicheln nichts Schädliches für die Gesundheit des Menschen liege. Auf die Versicherung der Academie, dafs hier kein Nachtheil zu befürchten sey, wurde ihm sein Gesuch gestattet. Versuche, die man in den Hospitälern und in der Privatpraxis anstellte, zeigten allerdings, dafs die Eichelbereitungen des Sieur Bourlet leicht verdaulich seyen; auch verkaufte er davon ziemlich viel, zumal an Pariser Damen, die gern dick seyn wollten, obgleich das Präparat eben nicht sehr angenehm schmeckt. Die Herren Andral, Alibert, Broussais und Sadelot rühmen sie als ein vortreffliches Stärkungsmittel. Das Wichtigste bei der Zubereitung des Herrn Bourlet besteht darin, dafs er die reifen geschälten Eicheln mit Wasser zu einem Teige verarbeitet, mehrere Tage lang in einem verschlossenen Gefäfse der Gährung überläfst, welche die Bitterkeit zum Theil zerstört; darauf wascht man den Teig so lange mit Wasser, als dieses noch Farbe oder Geschmack annimmt, endlich wird der Teig getrocknet, gepulvert und die passenden Zusätze beigemischt, so dafs also eigentlich ein *Amylum quernum* angewendet wird.

Dieses wahre Racahout scheint bei uns nicht im Handel vorzukommen, wohl aber mehrere diesem untergeschobene Mischungen, deren Composition bereits in einigen Zeitschriften eine Stelle fand. Aus dem pharmaceutischen Central-

blatte (Jahrg. 1834. p. 269) *) entnehmen wir deshalb Folgendes:

Man verkauft in Frankreich, und besonders in Paris, auch jetzt hie und da in Deutschland, seit einigen Jahren unter dem Namen Racahout de l'Orient, Racahout du Serail, eine Substanz, welche besonders als Frühstück oder Nahrungsmittel für Kinder und Leute von sehr geschwächter Verdauung empfohlen wird, und von der man, zur Beförderung ihres Absatzes, behauptet, dafs die Odalisken durch ihren Genufs ihre körperlichen Reize in voller Jugendkraft erhalten. Sie ist in Paris in kleinen Fläschchen zu 7—8 Franken enthalten. Zur Bereitung theilt das Journal des connoissances usuelles folgende drei Vorschriften mit:

No. I. Ein Pfund feines Habermehl, eben so viel Chocoladepulver und 1/4 Pf. gepulverten Vanillezucker; alles wohl unter einander gemengt, zweimal durchgesiebt und in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt.

No. II. Ein halb Pfund Kartoffelstärkmehl, eben so viel feines Weizenmehl, 1 Pf. Chocolade, 1/4 Pf. Zucker, 10—20 Gran Zimmt; hiemit wie bei No. I. verfahren.

No. III. Reismehl, feines Gerstenmehl, fein gepulvertes Kastanienmehl, von jedem 1 Pfund; Chocolademehl 1 1/2 Pf., gepulverte in Zucker geröstete Veilchenblumen 2 Unzen, eben solche Orangenblumen 1/2 Unze, 1/2 Pf. Zucker; wie vorhin.

Herr Miguel gibt in dem Bulletin de la Therapeutique mehrere ähnliche Vorschriften, nur verordnet er statt der Chocolade geröstete Cacao, und empfiehlt zur Ertheilung eines angenehmen Geruchs Storax und rothes Santelholz zuzusetzen.

*) Aus Dingler's polytechn. Journal abgeschrieben. D. R.

Man rührt den Racahout mit einer gehörigen Menge Wasser an und kocht ihn dann unter beständigem Umrühren. Leute mit stärkerer Verdauung können ihn auch mit Milch gekocht geniefsen. Die Fläschchen müssen jedesmal gut verschlossen werden, und kein Fläschchen soll mehr enthalten, als man in einer Woche braucht, weil sich alle Gemenge, unter denen sich Chocoladepulver befindet, an der Luft schnell zersetzen.

Mittel, den Kaffee zu verstärken;

von *Demselben.*

Man liest in neuen chemischen und pharmaceutischen Zeitschriften *) folgende Nachricht:

In England setzt man dem Wasser, womit der Thee angemacht wird, jetzt doppelt kohlensaures Natron zu, wodurch er besser ausgezogen wird. Dasselbe Mittel hat Leuchs mit bestem Erfolge beim Kaffee angewandt. Der schon einmal mit Wasser ausgezogene gebrannte Kaffee, der mit reinem Wasser nur eine wenig gefärbte Brühe lieferte, gab eine dunkelbraune, wenn zu demselben kohlensaures Kali oder Natron gesetzt wurde. Wendet man die doppelt kohlensauren Salze an, so ist kein alkalischer Geschmack zu bemerken. Das doppelt kohlensaure Natron wird übrigens der Gesundheit nicht für nachtheilig, vielmehr für ein Beförderungsmittel der Verdauung gehalten, was indefs doch in Betreff eines anhaltenden Gebrauchs wohl erst Versuche erfordert. Die Wirkung desselben gründet sich auf die Auflöslichkeit des

*) Erdmann Journal XVII. S. 417.

Humus und ähnlicher Körper, welche beim Rösten des Kaffee entstehen.

Diese Sache ist nichts weniger als neu, und da sie, wie es scheint, gänzlich in Vergessenheit gerieth, so dürfte sie auch jetzt kaum ein anhaltendes Glück machen. Bereits im Jahre 1782 schrieb nämlich ein Herr Joh. Heinr. Mitzky, pro gradu Doctoris, eine Dissertation, betitelt: De vario Coffeae potum parandi modo. Dieser Inaugular-Abhandlung fügte der berühmte Botaniker Böhmer ein Programm bei: De Essentiae Coffeae in novellis publicis nuper commendatae virtute. Man erfährt hier, daſs damals in dem Leipziger Wochenblatte eine Kaffee-Essenz angerühmt wurde, der man groſse Wunderdinge zuschrieb, und worin unter andern gesagt wurde:

1. Wenige Tropfen dieser Essenz machen den Kaffee so stark, daſs man anstatt 2 Loth nur 1 Loth nöthig hat, und mit einem 2 Groschen Glase (der Essenz), welches 4 Loth hält, kann mehr als 1 Pfund Kaffee erspart werden.
2. Diese Essenz ist Personen, welche schlecht verdauen, oder dickes und scharfes Blut haben, sehr zuträglich, weil sie das Blut verdünnt u. s. w.
3. Ist dieses Mittel weit gesunder, vortheilhafter und bequemer, und übertrifft alle seither erfundene Methoden, eine Ersparniſs an Kaffee mit Cichorie u. s. w. zu machen.

Daſs die Bestandtheile dieser sogenannten Kaffee-Essenz geheim gehalten wurden, versteht sich von selbst; allein Boehmer überzeugte sich bald, daſs es, obgleich nach Moschus riechend, doch nichts weiter war, als eine alkalische Lösung. Setzt man, sagt er, dem Kaffee nur wenige Tropfen dieser alkalischen Flüssigkeit zu, so wird der Geschmack,

Geruch und die übrigen Eigenschaften des Kaffee auf keinerlei Weise geändert; wird aber davon mehr beigemischt und der Kaffee mit Kali mehr gesättigt, so nimmt er einen höchst widerlichen urinösen Geruch und Geschmack an, so dafs ihn kein Mensch ohne Widerwillen zu trinken im Stande ist.

Bei dieser Gelegenheit entdeckte Boehmer auch das *Kaffeegrün,* das, wie er meint, zumal in Verbindung mit Alaun, in der Färberkunst benutzt werden könne. Insbesondere ist aber dessen Bemerkung interessant, dafs nicht alle Sorten Kaffee jenes Pigment enthalten; aus Kaffee von Martinique, Domingo, Java und Surinam konnte er es nicht darstellen; auch erhielt er bisweilen statt eines grünen Farbestoffs einen mehr oder weniger dunkelbraunen: Umstände, die seiner Ansicht nach darauf hindeuten, dafs Kaffeebohnen von verschiedenen Arten entlehnt in den Handel kommen.

Dieser letztere Umstand dürfte aller Beachtung werth seyn, selbst dann, wenn es keine eigene Species, wohl aber merklich verschiedene Varietäten der Coffea arabica wären; namentlich kommt jetzt im Handel unter dem Namen *brasilischer Kaffee* eine Sorte vor, die ein bei weitem stärkeres Aroma besitzt, als alle andere mir bekannte Kaffeesorten, es weicht dieser aromatische Geruch dabei auffallend von dem gewöhnlichen ab, so zwar, dafs es manche Personen gibt, die denselben vorzugsweise lieben, während ihn andere unerträglich finden. So ist es begreiflich, warum ein Handelsmann diesen brasilischen Kaffee als die theuerste, ein anderer als die wohlfeilste Sorte verkauft.

Der Caffé bourbon, schon dem äufsern Ansehen nach leicht zu erkennen, dürfte mit ziemlicher Gewifsheit nicht von Coffea arabica, sondern von Coffea borbonica Lamark abzuleiten seyn.

Thierkohlenpulver zum Aufbewahren der Blutegel

empfiehlt Cavaillon. Man mischt es dem Wasser bei. Es gelang auf diese Weise, die Blutegel, selbst als sie mehrmals gebraucht waren, und nachdem sie durch Bestreuen mit Salz das Blut erbrochen hatten, zu erhalten, so dafs sie schon nach einigen Tagen wieder angewendet werden konnten. (l'Institut 1834.)

Scheel's und Bertrand's Methode die Blutegel zu conserviren und schon nach 3 Tagen wieder saugen zu machen (Dessen Schrift »Der medicinische Blutegel u. s. w. 1833.«)

besteht im Wesentlichen darin, die Egel durch Reiben, indem man sie am Ende festhält, oder durch Bestreuen mit krystallisirtem kohlensaurem Natron, in einer gelinde erwärmten Schüssel vom Blut zu befreien, mit lauem Wasser abzuwaschen, hierauf mit Zucker zu bestreuen, mit etwas kälterem Wasser abzuwaschen, dann in kaltes mit etwas Zucker versetztes Wasser zu thun, sie so in mäfsiger Temperatur 24 Stunden stehen zu lassen, wenn das Wasser nicht früher rothgefärbt wird. Hierauf setzt man sie in reines kaltes Wasser.

Aetherisches Kautschuköl zu Firnissen u. s. w.

Kautschuk verwandelt sich bei der trockenen Destillation fast vollständig in ein brenzlich-ätherisches Oel von brauner

Farbe. Durch Rectification desselben lassen sich 3 bis 4 verschiedene reinere Oele erhalten, von welchen das flüchtigste ein spec. Gewicht von 0,640 besitzt, höchst flüchtig ist, mit Alkohol mischbar, Copal und andere Harze leicht auflöst, und vortreffliche Firnisse darstellt. Diese, so wie die zweitflüchtige Sorte lösen auch Kautschuk leicht auf, und können zur Bereitung wasserdichter Zeuge u. s. w. verwendet werden, so wie zur Verstärkung der Leuchtkraft der Fette. Da das Kautschuk in neuester Zeit aufserordentlich wohlfeil ist, so gewinnen diese Gegenstände in ökonomischer Hinsicht auch schon Interesse. (Literary Gazette No. 909.)

Bernsteinstücke zu kitten

besteht nach dem Journal des connaissances usuelles darin, die Oberfläche derselben mit Aetzkali zu befeuchten und dann warm an einander zu drücken. Die Vereinigung soll so vollständig geschehen, dafs man nicht einmal eine Spur der vereinigten Flächen bemerkt.

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Merkantilische Waarenkunde, oder Naturgeschichte der vorzüglichsten Handelsartikel, mit illuminirten Abbildungen von Ernst Schenk. Ein unentbehrliches Hülfsmittel für Kaufmänner, Droguisten, Färber, Technologen und alle diejenigen, welche eine gründliche Waarenkenntnifs zu erlangen beabsichtigen. Nach den besten Quellen bearbeitet von Jonathan Carl Zenker, Doctor der Phil. Medicin und Chirurgie, aufserordentl. Professor der Medicin zu Jena. Jena, Druck und Verlag von Friedrich Mauke. **Preis eines jeden Heftes 2 fl. 24 kr. (2 Bände. 4. in acht Heften.)**

Der Inhalt dieses ausgezeichnet schönen Kupferwerkes enthält ohne alle Ausnahme Gegenstände, die auch den Pharmaceuten interessiren, und diese sind mit so vieler Umsicht, Sorgfalt und Genauigkeit bearbeitet, dafs es unpassend gewesen wäre, wenn wir das pharmaceutische Publicum nicht hätten darauf aufmerksam machen wollen. Auch die illuminirten Abbildungen verdienen das gröfste Lob und dürfen mit den besten der Art, welche die neueste Zeit geliefert hat, in gleiche Linie gestellt werden. Wir wollen den Inhalt der einzelnen Hefte kurz angeben.

Band 1. Heft 1. Jena 1829.

Es enthält in der Einleitung eine kurze Darstellung der Naturgeschichte im Allgemeinen, und lehrt den mannichfaltigen Nutzen, den das Studium derselben gewährt. Darauf handelt der Herr Verf. von den Pflanzen im Besonderen, auf belehrende Weise geht er ihren anatomischen Bau und ihre chemischen Bestandtheile durch, und wendet sich sodann zu

der speciellen Beschreibung der einzelnen Organe; mit dem Embryo und dessen Theilen beginnend, werden sodann die Wurzeln, Stengel, Blätter, Blumen und Früchte näher beleuchtet. Darauf folgt die Erläuterung der Pflanzensysteme, nebst erklärenden Uebersichten des Linnéischen und der Methode des Herrn v. Jussieu.

Noch enthält dieses erste Heft die vortrefflichen Abbildungen und Beschreibungen folgender Pflanzen:

Taf. I. Saccharum officinarum L. Das Zuckerrohr.
Taf. II. u. III. Vitis vinifera L. Der Weinstock.
Taf. IV. Myristica aromatica Roxb. Gemeiner Muskatennufsbaum.
Taf. V. Crocus sativus L. Aechter Safran.
Taf. VI. Oryza sativa L. Der Reis.

Bei dem Zucker ist zuerst der systematische Name mit den Synonymen, so wie den Benennungen in französischer, englischer, holländischer, dänischer, schwedischer, italienischer, spanischer und portugiesischer Sprache angegeben; darauf folgt die Systematik, d. h. die nähere Angabe und Beschreibung der Familie und Gattung, wohin das Zuckerrohr gehört; die Artenkennzeichen, Angabe des Standortes, Vaterlands und der Blüthezeit, worauf dann eine bis in das allerkleinste Detail gehende Beschreibung des Zuckerrohrs folgt. An diese reihen sich zahlreiche Bemerkungen über die verschiedenen Varietäten und Formen des Zuckerrohrs, die in verschiedenen Gegenden der Erde cultivirt werden; die Culturart des Zuckerrohrs, die Krankheiten und Feinde desselben u. s. w. Sorgfältig und genau wird dann die Bereitungsart des Zuckers gelehrt, die chemischen Bestandtheile dieses süfsen Pflanzensaftes angegeben, dessen Nutzen und Gebrauch dargestellt, und zuletzt die einzelnen Sorten des Handels

aufgezählt. Den Beschlufs macht die Erläuterung der Abbildung, die alle einzelne Theile der Pflanze enthält und auf höchst belehrende Weise darstellt, so dafs sie auch für den Botaniker alles Wünschenswerthe enthält. Dem Ref. ist kein Werk bekannt, worin alles Wissenswerthe von dem Zucker mit gleicher Ausführlichkeit, Fleifs und Genauigkeit angegeben wäre, was im Ganzen auch von allen übrigen Abschnitten dieses Werkes gilt, die man fast durchgängig als Monographien betrachten darf.

Zweites Heft. Jena 1830.

Taf. VII. Theobroma Cacao L. Cacaobaum.
Taf. VIII. Piper nigrum L. Schwarzer oder gemeiner Pfeffer.
Taf. IX. a. Piper longum L. Langer Pfeffer.
b. Piper Cubeba L. Cubeben-Pfeffer.
Taf. X. Haematoxylon campechianum L. Campecheholz.
Taf. XI. Myrtus Pimenta L. Nelkenpfefferbaum.
Taf. XII. Caryophyllus aromaticum L. Gewürznelkenbaum.

Auch hier wird man kaum etwas vermissen, was über die angeführten Gewürz- und Farbepflanzen für den Botaniker und Pharmaceuten besonders Wichtiges zu sagen ist; und um nur auf Einiges aufmerksam zu machen, so findet man auf der Tafel, welche den Cacaobaum vorstellt, noch besonders die Abbildungen des Martinique-Cacao mit seiner rothbraunen Schale, des durch seine Gröfse ausgezeichneten Maranbon, des Cacao von Guajaquil und jenes von Caracas. — Auf der dem Caryophyllus aromaticus gewidmeten Tafel: die Amboina-Nelke, jene von Isle de Bourbon und die schlechten von Cayenne mit ihren charakteristischen Unterschieden.

Drittes Heft. Jena 1830.

Taf. XIII. Thea chinensis s. sinensis Sims. Chinesischer Thee.

Taf. XIV. Siphonia elastica Persoon. Federharzbaum.

Taf. XV. Laurus nobilis L. Gemeiner Lorbeerbaum.

Taf. XVI. Laurus Cinnamomum und Laurus Cassia L Zeilanischer Zimmtbaum und Zimmt-Cassia.

Taf. XVII. Swietenia Mahagoni L. Mahagonibaum.

Taf. XVIII. Gyrophora pustulata Achar., Blatter-Nabelflechte. Roccella tinctoria, Orseille. Lecanora parella Achar., Parellflechte. Lecanora tartarea Ach., weinsteinartige Schüsselflechte.

Den sehr reichhaltigen Abschnitt vom grünen Thee wird man mit Vergnügen lesen, wenn gleich einiges Neuere, besonders v. Siebold's Nachrichten dabei noch nicht benutzt sein konnten, wobei man übrigens noch besonders erwähnen mufs, dafs von allen abgehandelten Gegenständen auch geschichtliche und literarische Notizen beigefügt sind, die auf sehr ausgebreitete Belesenheit hindeuten. — Noch verdient der Abschnitt von den Färberflechten einer rühmlichen Erwähnung.

Viertes Heft. Jena 1830.

Taf. XIX. Coffea arabica L. Gemeiner Kaffeebaum.

Taf. XX. Ficus Carica L. Gemeiner Feigenbaum.

Taf. XXI. Garcinia Cambogia Desr. Gummiguttbaum.

Taf. XXII. Amygdalus communis L. Mandelbaum.

Taf. XXIII. Laurus Camphora L. Campherbaum.

Taf. XXIV. Capparis spinosa L. Gemeiner Kappernstrauch.

Nicht minder interessant und lehrreich als die vorigen Hefte ist auch dieses, zumal die Abschnitte von dem Kaffee, den Feigen und den Mandeln; für die besten Mandeln werden die spanischen, von Mallaga aus Alpujaras und Valencia erklärt, für die unansehnlichsten, wohlfeilsten und schlechtesten aber jene aus dem nördlichen Afrika (die berberischen), wo man wahrscheinlich den Baum ohne alle Pflege sich selbst überläfst.

Bei Capparis spinosa wird bemerkt, die sogenannten Geiskapern, welche besonders aus dem Darmstädtischen und Mainzischen als grofse Delicatesse nach Holland und überhaupt dem Niederrhein verschickt werden und die man in Artois ganz wie Kapern zurichtet, stammen von dem gemeinen Pfriemenkraut (Spartium scoparium); sie verdienen aber kaum empfohlen zu werden, da die Blumen dieser gemeinen Leguminose purgirende Eigenschaften haben.

Zweiten Bandes. Erstes Heft. Jena 1831.

Taf. XXV. Olea europaea L. Gemeiner Oelbaum.
Taf. XXVI. Castanea vesca Gärtner. Aechter Kastanienbaum.
Taf. XXVII. Ceratonia Siliqua L. Johannisbrodbaum.
Taf. XXVIII. Vanilla aromatica Sw. Aromatische Vanille.
Taf. XXIX. Vanilla planifolia Andr. Flachblätterige Vanille.
Taf. XXX. Curcuma longa L. Gelbwurzel.

Mit grofsem Fleifse sind auch hier die Abschnitte von den Oliven, der Vanille u. s. w. bearbeitet, besonders beachtenswerth sind aber für den Botaniker die Notizen über die verschiedenen Pflanzen, welche die Curcuma liefern.

Zweites Heft. Jena 1831.

Taf. XXXI. Acacia arabica Willd. Arabischer Gummibaum, und Acacia vera J. Bauhin.

Taf. XXXII. Acacia tortilis Forsk. Drehfrüchtiger Gummibaum, und Acacia Seyal Del.

Taf. XXXIII. Astragalus verus Oliv. Wahrer Tragantstrauch.

Taf. XXXIV. Alpinia Cardamomum Roxb. und Amomum Cardamomum L. Kleiner und runder Cardamom.

Taf. XXXV. Zingiber officinale Roscoe. Aechter Ingwer.

Taf. XXXVI. Bixa Orellana L. Orleanbaum.

Der Raum mangelt uns, um auf so manches Einzelne, was man in diesem Hefte findet, aufmerksam zu machen; nur das einzige will Ref. erinnern, daſs die den Cardamomen-Pflanzen gewidmete Tafel zur Vergleichung neben einander die sehr instructiven Abbildungen der Früchte des langen zeilanischen und des kleinen malabarischen Cardamom enthält.

Drittes Heft. Jena 1832.

Taf. XXXVII. Gossypium herbaceum L. Krautartiger Baumwollenstrauch.

Taf. XXXVIII. Gossypium religiosum L. Nanking-Baumwollenstrauch.

Taf. XXXIX. Nicotiana Tabacum L. Virginischer Tabak.

Taf. XL. Nicotiana rustica L. Bauerntabak.

Taf. XLI. Glycyrrhiza glabra L. Glattfrüchtiges Süſsholz, und G. echinata L.

Taf. XLII. Indigofera tinctoria L. und I. Anil L. Gemeiner und Nil-Indig.

Rubia tinctorum L. Krapp.

In den Werken, welche die Abbildungen und Beschreibungen officineller Pflanzen enthalten, wird die Baumwolle gewöhnlich nur kurz abgefertigt, hier dagegen ist dieser Gegenstand um so ausführlicher behandelt und gehört mit zu den schätzbarsten Abschnitten des ganzen Werkes; ungefähr dasselbe läfst sich auch von dem Tabak sagen, wie von dem Indig; auch von dem Süfsholze wird hier Manches berichtet, was man in vielen pharmaceutischen Lehrbüchern vergeblich sucht.

Viertes Heft. Jena 1832.

Taf. XLIII. und XLIV. Phoenix dactylifera L. Dattelpalme. Cocos nucifera. Cocospalme.

Taf. XLV. Sagus farinifera Gärtner. Sagopalme.

Taf. XLVI. Cycas circinalis L. Gemeiner Sagobaum.

Taf. XLVII. Aloë socotrina Haw. und Aloë vulgaris Dec. Gemeine und rothe Aloë.

Taf. XLVIII. Sinapis alba L. und Sinapis nigra L. Weifser und schwarzer Senf.

Die in diesem letzten Hefte enthaltenen Kupfertafeln gehören in artistischer Hinsicht zu den elegantesten und schönsten; und nicht geringeren Fleifs hat Herr Prof. Z. auf den Text verwendet, der vorzüglich in den Abschnitten von den Datteln und Sago-Sorten höchst instructiv ist. Von den Senfsorten des Handels gibt der Herr Verf. dem englischen den Vorzug, welcher der schärfste ist, welche Schärfe durch Zusatz von Essig nicht gemindert wird, wie dies bei dem französischen allerdings der Fall ist. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dafs dem englischen Senfe in der Regel etwas spanischer Pfeffer beigemengt ist, wovon die gröfsere, durch Essig nicht zu mildernde Schärfe abhängt, während der französische jenen Zusatz nicht enthält.

Dem ursprünglichen Plane des Werkes gemäſs sollten auch die merkantilischen Producte des Thierreichs auf gleiche Art bearbeitet werden; bis jetzt aber ist davon noch nichts erschienen. Wenn nun gleich dieses Unternehmen nicht zur Ausführung käme, so wäre es doch höchst wünschenswerth, wenn die hier allerdings noch mangelnden Handelsgewächse in einigen Supplementheften nachgeliefert würden.

Verbesserung.

Bd. XIII. S. 174. Z. 6 v. o. statt Pininsäure lies Sylvinsäure

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XIV. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Zur mechanischen Chemie;

von *J. W. Döbereiner.*

Ich beschäftige mich seit einigen Tagen mit *mechano-chemischen* Versuchen theils in analytischer Beziehung, theils in der Absicht, die Intensität der Anziehungskraft solcher Körper zu studiren, welche nicht electro-chemisch auf einander wirken, sondern sich bei gegenseitiger Berührung nur mechanisch durchdringen.

Diese Versuche beschränken sich bis jetzt zwar blos auf das attractive und repulsive Verhalten des Aethers gegen verschiedene theils in absolutem, theils in wasserhaltigem Alkohol aufgelöste Substanzen, sind aber nach den Erscheinungen, die sie geben, beurtheilt für den chemischen Analytiker so wichtig, dafs ich nicht anstehe, sie öffentlich bekannt zu machen, dabei wünschend, dafs sie von jungen Chemikern weiter verfolgt werden möchten.

Das wichtigste jener Experimente, welches vor allen andern geeignet ist, den Chemikern mitgetheilt zu werden, betrifft das verschiedene Verhalten des Aethers gegen die in absolutem Alkohol aufgelösten Chloride des Mangans und des

Cobalts. Vermischt man nämlich jede dieser Auflösungen in concentrirtem d. h. mit Chlorid gesättigtem Zustande mit der 15- bis 20fachen Volumenmenge reinen Aethers, so wird alles Manganchlorür pulverig niedergeschlagen und das Cobaltchlorid bleibt aufgelöst, eine hellblaue Flüssigkeit bildend, welche beim Schütteln mit ein wenig Wasser augenblicklich entfärbt wird und alles Cobaltchlorid als eine rothe Flüssigkeit fallen läfst.

Ein ganz gleicher Erfolg findet Statt, wenn die alkoholigen Auflösungen jener Chloride mit einander vermischt und dann mit Aether behandelt werden: es wird nämlich auch in diesem Falle das Manganchlorür pulverig gefällt, während das Cobaltchlorid aufgelöst bleibt. Giefst man von dem pulverigen Niederschlage die blaue Flüssigkeit ab, löst dann denselben in der kleinsten Menge absoluten Alkohols auf und vermischt die Auflösung wieder mit einer grofsen Menge Aether, so wird alles adhärirende Cobaltchlorid aufgelöst und das Manganchlorür bleibt, nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation, rein zurück. Soll aber letzteres sich ganz ausscheiden, so dafs keine Spur desselben aufgelöst bleibt, so mufs man zu seiner Fällung alkoholfreien Aether anwenden und die Mischung immer 6 bis 12 Stunden lang stehen lassen, ehe man die cobaltchloridhaltige Flüssigkeit von dem Niederschlage trennt.

Die Auflösung des Eisenchlorids in absolutem Alkohol verhält sich gegen den Aether wie die des Cobaltchlorids. Ersteres wird aber vom Aether stärker angezogen als letzteres, denn es wird aus seiner ätherischen Auflösung nicht so leicht wie dieses vom Wasser gefällt. Das Verhalten anderer in Alkohol auflöslichen erzmetallischen Chloride gegen Aether habe ich noch nicht geprüft. Ich glaube überzeugt seyn zu dürfen, dafs die Prüfung desselben mehrere für die analytische Chemie interessante Resultate liefern werde. Meine

anderweiten Versuche, die ich bis jetzt ausgeführt habe, sind folgende:

Vermischt man 4 Maafs einer kalt gesättigten Auflösung des Chlorcalciums in Wasser erst mit 4 Maafs absolutem Alkohol und dann mit 4 Maafs absolutem Aether und läfst das Gemisch nach einigem Schütteln stehen, so zerfällt dasselbe nach kurzer Ruhe in 6 Maafs alkoholhaltigen Aether und 6 Maafs alkoholhaltige Chlorcalciumauflösung. Fügt man dann zu den beiden Flüssigkeiten noch 4 Maafs Aether, schüttelt das Ganze stark durch einander und läfst es stehen, so erhält man nahe 12 Maafs alkoholhaltigen Aether und 4 Maafs wässerige Chlorcalciumauflösung. Verfährt man umgekehrt, vermischt man nämlich 4 Maafs Chlorcalciumwasser mit 8 Maafs absolutem Alkohol und 4 Maafs Aether, so erhält man eine homogene Flüssigkeit, aus der sich nichts abscheidet. Vermischt man endlich 2 Maafs einer Auflösung des Chlorcalciums in Alkohol nach und nach mit 12 Maafs Aether, so erfolgt weder eine Scheidung noch sonst eine Veränderung. Fügt man aber zu der homogenen Flüssigkeit noch 24 Maafs Aether, so trübt sie sich und das Chlorcalcium scheidet sich nach kurzer Zeit als ein weifses Pulver (wahrscheinlich als Alkoholat) aus.

Diese Versuche beweisen 1., dafs Aether und Alkohol, so wie Chlorcalcium und Wasser sich gegenseitig stärker anziehen als Chlorcalcium und Alkohol oder Aether, 2., dafs man einer alkoholhaltigen Chlorcalciumauflösung den Alkohol durch Vermischen und Schütteln derselben mit Aether entziehen kann, und 3., dafs der Aether ein Bestreben hat, sich mit dem Alkohol in dem Volumenverhältnisse von 2 : 1 zu verbinden und damit eine Mischung zu bilden, welche eine Verbindung von gleichen Atomen oder Volumentheilen Alkoholgas und Aethergas repräsentirt. Ich will dieses Product *Alkohol-Aether* nennen und bemerken, dafs es in mehreren

Fällen als ein kräftiges mechano-chemisches Auflösungs- und Scheidungsmittel benutzt werden kann.

Jene Versuche erklären auch die schon mehrmals beobachtete Erscheinung, daſs bei Behandlung des rohen, noch mit viel Weingeist beladenen Sauerstoffäthers mit wasserfreiem Chlorcalcium immer nicht mehr als etwa $\frac{1}{3}$ des in der Flüssigkeit enthaltenen Aethers abgeschieden wird und die übrigen $\frac{2}{3}$ desselben aufgelöst bleiben so lange, bis die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt wird, wo dann der gebundene Aether fast plötzlich, jedoch mit Alkohol begabt und etwas Chlorcalcium enthaltend, frei wird.

Dem Chlorcalcium sehr analog verhält sich das in Weingeist aufgelöste Kalihydrat. Enthält die Auflösung desselben 25 bis 30 Proc. Wasser, so wird sie beim Vermischen mit Aether vollständig zersetzt, indem der Alkohol sich mit dem Aether verbindet, während das Kalihydrat mit dem Wasser der Auflösung vereinigt niederfällt.

Enthält die alkoholige Kaliauflösung nur wenig Wasser, so scheidet der Aether nur eine sehr geringe Menge Kali ab, die gröſsere Menge desselben bleibt in dem Alkohol-Aether aufgelöst, kann aber aus dieser Auflösung durch Schütteln mit Wasser ganz abgeschieden werden.

Die Auflösung des salpetersauren Kalks in absolutem Alkohol wird nicht von der doppelten, wohl aber von der 10- bis 15fachen Volumenmenge Aethers theils klein krystallinisch, theils als dickflüssiges Alkoholat gefällt. Stromeyer's elegante Methode, die Kalkerde von der Strontianerde zu scheiden dadurch, daſs man beide Erden in salpetersaure Salze verwandelt und diese, mit einander gemischt, in völlig wasserfreiem Zustande mit absolutem Alkohol behandelt u. s. w., kann, wie ich glaube, noch dadurch verbessert werden, daſs man zu dem Alkohol, wenn derselbe den salpetersauren Kalk aufgelöst hat, noch ein ihm gleiches Volumen Aether fügt

und die Flüssigkeit einige Stunden lang ruhig stehen läſst, wo dann die kleinste Menge des etwa mit in die Auflösung übergegangenen Strontiansalpeters gefällt wird.

Auch die Auflösungen des Rohrzuckers, des Traubenzuckers, des Nectars, des Bleizuckers, des essigsauren Natron, des Natrium- und Kaliumchlorids in Weingeist werden von dem Aether zersetzt, wobei diejenigen Substanzen, welche krystallisirbar sind, klein krystallinisch, die nicht krystallisirbaren aber als dickliche Flüssigkeiten gefällt werden. Das essigsaure Kali wird aus seiner Auflösung in absolutem Alkohol vom Aether zu einem krystallinischen Pulver niedergeschlagen.

Enthält die ätherische Flüssigkeit noch etwas von der gefällten Substanz z. B. Chlorcalcium oder salpetersauren Kalk aufgelöst, so trübt sie sich, wenn sie schwach erwärmt wird, bis zur Undurchsichtigkeit, wird aber beim Erkalten wieder völlig klar. Diese Erscheinung läſst sich schon mit der Wärme des Fingers hervorrufen, wenn man die sich trübende Flüssigkeit in eine hohe Glasröhre füllt und diese in ihrer Mitte zwischen dem Daumen und Zeigefinger hält. Man sieht dann, wie mit der fast augenblicklichen Trübung eine lebhafte Strömung der getrübten Flüssigkeit nach oben beginnt, während die in dem untern Theil der Röhre enthaltene Flüssigkeit klar und ruhig bleibt.

Ueber einige merkwürdige Erscheinungen, welche sich darstellen, wenn wasserhaltige Säuren mit Aether behandelt werden, künftig

J. W. Dbr.



Beurtheilung der Heitzkraft des kalten Wassers;

von *Demselben.*

Man hat, bereits vor 70 Jahren, vorgeschlagen, die Wärme, welche beim Löschen des Kalks mit Wasser entwickelt wird, zum Heitzen kleiner Wohnzimmer zu benutzen und zu diesem Behuf den gebrannten Kalk und das Wasser in einer verschlossenen zinnernen Büchse auf einander wirken zu lassen.

Wir wollen untersuchen, ob dieser bis jetzt unbeachtet gebliebene Vorschlag verdiene, berücksichtigt zu werden.

Der Procefs des Kalklöschens besteht darin, dafs der vom Wasser durchdrungene Kalk sich mit der starren Grundlage des letztern, dem Eise, verbindet und die Wärme, welche das Eis flüssig macht oder in Wasser verwandelt, in Freiheit setzt.

Wir wissen, dafs 1 Pfund Eis von 0° Temperatur beim Schmelzen oder bei seiner Verwandlung in Wasser von 0° eine Menge von Wärme aufnimmt, welche hinreicht $^3/_4$ Pf. Wasser von 0° bis zu + 100°, oder 1 Pf. Wasser von 0° bis zu + 75° Cels. zu erhitzen; ferner, dafs beim Löschen des Kalks blos die Flüssigkeitswärme desjenigen Theils des Wassers, welches mit dem Kalk in chemische Verbindung tritt, entwickelt wird, und endlich, dafs Kalk und Wasser (oder vielmehr Eis) im Processe des Löschens sich in dem Verhältnisse von 28,5 : 9 mit einander verbinden.

Daraus geht hervor, dafs beim Aufeinanderwirken von 28,5 Pf. Kalk und 9 Pf. Wasser von 0° eine Summe von Wärme entwickelt werden mufs, welche gleich ist der Summe der in 9 Pf. Wasser enthaltenen Flüssigkeitswärme. Diese Summe beträgt so viel, dafs damit 9 Pf. Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt oder $6^3/_4$ Pf. Wasser von 0° bis zu + 100°

erhitzt oder endlich 1 Pf. Eis von 0° in 1 Pf. Wassergas von + 100° verwandelt werden können.

Eine gleich große Menge von Wärme wird entwickelt, wenn wir 7,5 Loth Sauerstoffgas mit irgend einem brennbaren Körper, z. B. mit 2,7 Loth reiner Kohle, oder mit 0,9 Loth Wasserstoff in Verbindung treten lassen; und es verhält sich daher die Heitzkraft des Wassers von 0° zu der des Sauerstoffgases (da 9 Pf. = 288 Loth) wie 288:7,2 oder wie 40:1. Wollten wir nun aus dem Wasser eine Summe von Wärme entwickeln, welche gleich wäre der Quantität der Wärme, die von 1 Pf. Sauerstoffgas in einem Verbrennungsprocesse gespendet wird, so müßsten wir 40 Pf. Wasser und 127 Pf. gebrannten Kalk auf einander wirken lassen.

Ueber eine neue Methode der Analyse des Platinerzes, der Darstellung des Platinmohrs und des chemisch reinen Palladiums;

von *Fr. Döbereiner,*
Assistent im grofsherzogl. chemischen Laboratorium zu Jena.

Einleitung.

Wer eine Analyse des Platinerzes ausgeführt oder die einzelnen Bestandtheile desselben rein dargestellt hat, wird gefunden haben, wenn er vergleichend nach der Berzelius'schen und der Vauquelin'schen Methode gearbeitet hat, dafs erstere der letztern bei weitem vorzuziehen, wie es auch von den Arbeiten eines so ausgezeichneten Mannes, welcher der Zeit so weit vorgeschritten und dem die Naturforscher so viel Belehrung, besonders in der analytischen Chemie verdanken, nicht anders zu erwarten ist. Ich hatte vorigen Winter. Ge-

legenheit, beide Methoden der Analyse des Platinerzes zu verfolgen, wobei ich mich von der Richtigkeit des Obigen überzeugte. Jedoch ist die Berzelius'sche Methode so zeitraubend und kostspielig, dafs es, da ich noch gröfsere Mengen Platinerzes zu zerlegen hatte, mir sehr wünschenswerth seyn mufste, auf kürzerem und wohlfeilerem Wege ein gleich sicheres Resultat zu erhalten. Herschel's Beobachtung der Bildung des Sonnenplatinsalzes schien mir die Basis zu einer neuen Methode zu geben, und ich fing an, experimentirend diesen Gedanken zu verfolgen, um das Verhalten der in einer Platinerzlösung vorkommenden Metallchloride gegen Kalkwasser (und Kalkhydrat) zu erforschen.

Das Verhalten des reinen Platinchlorids gegen Kalkhydrat ist, wie schon oben gesagt, von Herschel beobachtet worden, der aber über die am Sonnenlicht entstehende Verbindung eine falsche Ansicht hatte, indem er sie für *reinen* platinsauren Kalk hielt. Wird nämlich eine reine Platinchloridauflösung an einem dunkeln Orte mit überschüssigem Kalkwasser vermischt, so bemerkt man keine sichtbare Veränderung der Flüssigkeit; bringt man aber die Flüssigkeit an starkes Tageslicht oder, noch besser, setzt man sie unmittelbar den Sonnenstrahlen aus, so erfolgt alsbald eine Trübung und nach kürzerer oder längerer Zeit ein gelblichweifser Niederschlag, dessen Menge sich so lange vermehrt, als freier Kalk in der Flüssigkeit enthalten ist. Der Niederschlag ist das sogenannte Sonnenplatinsalz, welches nach der von Herrn Dr. Weifs und mir gemeinschaftlich ausgeführten Analyse in 100 Theilen nach dem Mittel von mehreren Versuchen

62,38 Platinoxyd
9,35 Chlor
17,37 Wasser
12,68 Kalk

gibt, wornach sich die Formel $2(CaO + 3PtO^2 + 12Aq) +$

3 Ca Cl berechnen läſst, und daher als ein Doppelsalz zu betrachten wäre.

Diese Eigenschaft des Platinchlorids, vom Kalkwasser nur bei Einwirkung des Lichtes als ein Doppelsalz gefällt zu werden, kommt sonst keinem andern Erzmetallsalze zu; im Gegentheil werden diese aus neutralen Auflösungen augenblicklich und als reine Oxyde vom Kalkwasser ausgeschieden, wenn sie in Säuren aufgelöst sind, die mit Kalk in Wasser auflösliche Salze bilden.

Blos von den dem Platin verwandten Metallen, wie Palladium, Iridium und Rhodium, war zu erwarten, daſs sie ein ähnliches Verhalten gegen Kalkhydrat zeigen würden. Um dieses zu erforschen, wurden neutrale Auflösungen von Iridiumchlorid, Rhodiumchlorid und Palladiumchlorid mit überschüssigem Kalkwasser an einem dunkeln Orte vermischt. Die Resultate entsprachen jedoch den Erwartungen nicht, lauteten aber desto günstiger zur Begründung einer neuen Methode der Trennung derselben vom Platin. Das Iridium- und Rhodiumchlorid werden nämlich auch an einem dunkeln Orte augenblicklich und zwar ersteres mit pistaciengrüner, letzteres mit rothbrauner Farbe als reine Oxyde gefällt; die Auflösung des Palladiumchlorids wurde zwar auch augenblicklich gefällt, jedoch nur unvollständig; denn wird der entstandene Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und letztere dem Sonnenlicht ausgesetzt, so erfolgt noch nach und nach ein Niederschlag, der dem Sonnenplatinsalz ähnlich zusammengesetzt zu seyn scheint, bis jetzt aber noch nicht weiter untersucht worden ist; im ersten Augenblick hielt ich den durch Sonnenlichteinwirkung erhaltenen Niederschlag für diese Verbindung selbst, die durch eine Verunreinigung des Palladiums mit Platin entstanden seyn konnte; bei näherer Untersuchung fand ich jedoch als erzmetallische Basis keine Spur von Platin. Gleiche Resultate wurden erhalten, wenn diese 3 Chloride

vermengt mit Kalkwasser behandelt würden, und würden sie mit Platinchlorid vermischt, so war in dem an einem dunkeln Orte durch Kalkwasser hervorgebrachten Niederschlage keine Spur von Platin zu finden. — Durch diese Resultate bin ich dahin geführt worden, Platinerzauflösungen in wenigen Tagen und mit einem kleinen Kostenaufwand analysiren zu können, und glaube daher, diese zweckmäſsige Scheidungsmethode ausführlich mittheilen und zur Prüfung vorlegen zu dürfen.

Da das sogenannte Sonnenplatinsalz nicht immer ganz gleichmäſsig zusammengesetzt ist, zu seiner Bildung und Ausscheidung auch mehrere Tage erforderlich sind und aus oben angegebenen Gründen Palladium enthält, so wartete ich die Entstehung desselben nicht ab, sondern zersetzte die angesäuerte kalkhaltige Auflösung des Platins (und Palladiums) durch Zink und entfernte aus dem reducirten Platin das Palladium durch Salpetersäure. Da das Palladium sich auch in dem durch Kalk gebildeten Niederschlag vorfindet, so ist dieser Fall in der von mir aufgefundenen Methode der Analyse des Platinerzes der einzige, wo ein und derselbe Bestandtheil aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten zu bestimmen ist, während dieses nach der Berzelius schen Methode oft vorkommt. Das Palladium schlage ich sowohl aus der salpetersauren Auflösung als auch aus der Flüssigkeit, welche durch Auflösen des durch Kalk erhaltenen Niederschlags in Salzsäure erhalten wird, nach Wollaston durch Cyanquecksilber nieder, zersetze aber den getrockneten, geglühten und in Salpetersäure aufgelösten Niederschlag durch ein ameisensaures Alkali, wodurch das Palladium vom Kupfer getrennt wird. Das Iridium- und Rhodiumchlorid verwandle ich in Chloriridium- und Chlorrhodiumammonium, worauf sie nach dem Glühen auf die Weise zerlegt werden, wie von Berzelius angegeben worden.

Dieses glaube ich vorausschicken zu müssen, um den Hergang der von mir befolgten Analyse erklären zu können.

Analyse des Platinerzes.

Bei der Auflösung des Platinerzes befolge ich die bekannte Weise, mit der Abänderung, dafs ich gleich anfangs die erforderlich scheinende Menge Salpetersäure und hierauf nur nach und nach die gehörige Menge Salzsäure auf das Erz wirken lasse. Ist letztere vollkommen zersetzt, d. h. ist ihr Chlor vollständig an Metall getreten, so fängt der erhitzte Inhalt der Retorte an zu stofsen, was jedesmal anzeigt, dafs es an Salzsäure fehlt. — Das wiederholt rectificirte Destillat wird nach der von Berzelius angegebenen Weise vom Osmium getrennt. Ein einfacheres Verfahren habe ich ausgemittelt: das mit Kalk oder einem reinen Alkali beinahe gesättigte Destillat wird mit einem ameisensauren Alkali in der Siedhitze behandelt, wobei unter Entwickelung von Kohlensäuregas ein blaues Pulver zu Boden fällt, welches amorphes Osmiummetall ist, denn es wird in der Glühhitze nicht von Wasserstoffgas verändert.

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt und auch der Rückstand in der Retorte auf das Filter gespült. Die nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filter zurückbleibende Materie wird auf Chlorsilber mittelst Ammoniak geprüft und, im Falle dieses vorhanden, davon getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filter geglüht und dann gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes nebst dem Auswaschwasser wird an einem dunkeln Orte so lange mit sehr dünner Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem grofsen Ueberschusse von Kalkwasser vermischt, hierauf an einem dunkeln Orte möglichst schnell filtrirt und der auf dem Filter gesammelte Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles gebildete Platinchlorid, etwas Chlorpalladium und so viel Kalk aufgelöst, dafs sie am Sonnenlichte ganz in sogenanntes Sonnenplatinsalz und chlorcalciumhaltiges Wasser

zerfällt. Sie wird mit Salzsäure schwach angesäuert (wodurch die Trübung, wenn diese entstanden war, wieder verschwindet) und an einem warmen Orte mit metallischem Zink in Berührung gesetzt. Nach der vollständigen Ausscheidung des Platins, was an der Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit erkannt wird, gieſst man diese ab, befreit das Zink von dem adhärirenden Platin mittelst einer Feder und verdünnter Salzsäure und hierauf das Platin von dem adhärirenden Zink durch Waschen mit der nämlichen Säure. Das Platin wird hierauf, ohne auf ein Filter gebracht zu werden, wodurch man einen Verlust erleiden könnte, in dem Gefäſse selbst mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt mit salzsäurefreier Salpetersäure behandelt, wodurch das Palladium aufgelöst wird. Das von der salpetersauren Flüssigkeit befreite und gut ausgewaschene Platin ist von amorpher Natur und in seinen Eigenschaften fast ganz demjenigen Platin gleich, welches durch Reduction einer Platinauflösung mittelst organischer Substanzen erhalten wird. Da jeder Platinmohr Sauerstoffgas, jedoch der so erhaltene in schwächerem Grad, absorbirt, so muſs er, in analytischer Beziehung, geglüht werden, wodurch auch der in ihm enthaltene Kohlenstoff, den er aus dem Zink aufgenommen hat, zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Glühen muſs in einem bedeckten Platintiegel geschehen, weil sonst leicht durch das stattfindende Verpuffen etwas herausgeworfen werden könnte.

Die palladiumhaltige salpetersaure Flüssigkeit wird, im Falle sie sauer reagirt, was gewöhnlich stattfindet, mit kohlensäuerlichem Natron beinahe neutralisirt und durch Cyanquecksilber gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird feucht auf dem Filter aufbewahrt, bis das später zu erhaltende Cyanpalladium und Cyankupfer dazu gegeben wird. — Wird das durch Zink reducirte Gemenge von Platin und Palladium nicht gut ausgewaschen, so löst sich bei Behandlung desselben mit

Salpetersäure wegen der vorhandenen Salzsäure etwas Platin auf, welches bei Gegenwart eines Zinksalzes bei Erwärmung von Cyanquecksilber gefällt wird, worauf man also zu achten hat.

Der durch Kalkhydrat und Kalkwasser aus der Platinerzauflösung erhaltene und mit Kalkwasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Salzsäure aufgelöst und das in ihm enthaltene Palladium und etwas Kupfer durch Cyanquecksilber gefällt; ist die Auflösung sauer, so wird sie zuvor mit kohlensäuerlichem Natron beinahe neutralisirt. Der durch Cyanquecksilber erhaltene Niederschlag wird auf das Filter zu dem früher erhaltenen Cyanpalladium gegeben, gut ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter verbrannt. Die geglühte Masse besteht aus Palladium und Kupfer; sie wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas Kohle zurückbleibt, die saure Auflösung mit kohlensäuerlichem Natron beinahe neutralisirt und in einem geräumigen Gefäſse mit einem ameisensauren Alkali und etwas freier Essigsäure erhitzt, wodurch unter sehr stürmischer Entwickelung von Kohlensäuregas das Palladiumsalz reducirt wird. Ist die Gasentwickelung zu Ende und entsteht bei einem neuen Zusatz von ameisensaurem Alkali kein weiteres Aufbrausen, so ist das Palladiumsalz vollständig reducirt. Das Palladium wird entweder, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet worden, gewogen, oder wenn die Menge desselben zu gering seyn würde, um auf der Waage ein sicheres Resultat zu geben, auf pneumatischem Wege aus dem corrigirten Volumen des sich entwickelten und über Quecksilber aufgefangenen Kohlensäuregases berechnet. Zu dem Ende wird die beinahe neutralisirte palladiumhaltige Flüssigkeit in einer geräumigen, mit einem Gasleitungsrohre versehenen Glaskugel mit dem ameisensauren Alkali und etwas freier Essigsäure erhitzt und das sich entwickelnde Gas in einer mit Quecksilber gefüllten gra-

duirten Glasröhre aufgesammelt; um nach Beendigung der Reaction die letzten Antheile des Kohlensäuregases aus dem Entwickelungsgefäſse zu treiben, wird der Inhalt der Glaskugel so lange erhitzt, bis nur noch Wasserdämpfe übergehen. Die Menge des Kohlensäuregases in dem aus diesem und der atmosphärischen Luft des Entwickelungsgefäſses bestehenden Gasgemenge wird durch Absorbtion mittelst Aetzkali ermittelt, und die Menge des Palladiums aus der Volumenmenge des Kohlensäuregases, nach der Reduction desselben auf die Temperatur von 0° und 336''' par. Barometerstand und der Berechnung der Tension des Wasserdampfes, bestimmt. 1,24.. Kubikzoll oder 0,7219.. Gran Kohlensäure entspricht 1 Gran Palladium.

Aus der durch ameisensaures Alkali vom Palladium getrennten Flüssigkeit kann das Kupfer durch Fällen mittelst Aetzkali bestimmt werden; da aber die Menge desselben gewöhnlich sehr gering ist, so ist es besser, wenn man sie auf pneumatischem Wege zu erforschen sucht. Die Flüssigkeit wird mit einem oxalsauren Alkali vermischt, das gebildete oxalsaure Kupferoxyd durch Abgieſsen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, ersteres dann, ohne auf ein Filter gebracht zu werden, gut ausgewaschen und hierauf durch ein wenig Wasser in eine Glaskugel gespült; zu dem Inhalt der Kugel gibt man etwas Braunstein und einige Tropfen Schwefelsäure, die etwas mit Wasser verdünnt worden, verbindet die Glaskugel mittelst eines Gasleitungsrohrs mit dem hydrargyropneumatischen Gasrecipienten und erhitzt hierauf den Inhalt der Kugel, wobei unter Entwickelung von Kohlensäuregas schwefelsaures Kupferoxyd gebildet wird; aus der Volumenmenge des Kohlensäuregases wird die Gewichtsmenge des Kupfers bestimmt.

Die durch Cyanquecksilber gefällte und abfiltrirte Flüssigkeit und das Auswaschwasser des Niederschlags werden unter

Zusatz von Salmiak zur Trockne verdunstet und die trockene Masse in Weingeist von 0,833 spec. Gewicht, in welchem Iridium- und Rhodiumsalmiak so lange unauflöslich sind, als noch Eisenchlorid vorhanden ist, aufgenommen. — Schon beim Abdampfen setzen sich Rhodiumsalmiakkrystalle von schöner Form und Farbe, nur mit wenig Iridiumsalmiak vermengt, ab und können entfernt und für sich mit Alkohol abgewaschen werden. — Der in Weingeist unlösliche Salmiak wird getrocknet und geglüht; vermuthet man, daſs der Rückstand Eisen enthalte, so wird er durch Salzsäure davon befreit und die salzsaure Flüssigkeit zu der alkoholigen Auflösung gemischt.

Um das Iridium vom Rhodium zu trennen, konnte ich kein anderes Agens, als das von Berzelius angegebene, nämlich das saure schwefelsaure Kali auffinden, womit auf bekannte Weise das Gemenge behandelt wird.

Die alkoholige Flüssigkeit enthält auſser Eisenchlorid das durch Zersetzung des Cyanquecksilbers gebildete Quecksilberchlorid und kann noch Spuren von Kupfer enthalten. Um diese von einander zu trennen, wird die vom Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das gebildete Schwefelquecksilber abfiltrirt und auf bekannte Weise vom Kupfer getrennt; aus der durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit wird das Eisen durch Ammoniak gefällt.

Ich hoffe, daſs diese Methode der Trennung der Bestandtheile des Platinerzes bei einer Prüfung von einem geschickten Analytiker sich diesem eben so vortheilhaft zeigen werde, wie ich sie gefunden habe. Sollte sich ein Fehler dabei finden, so bitte ich um Nachsicht.

Darstellung des Platinmohrs.

Bei der Ausführung der Analyse des Platinerzes nach obiger Methode fand ich ein einfaches Verfahren, leicht und

schnell Platinmohr darzustellen. Wird nämlich der durch Zink erhaltene schwarze Niederschlag aus der Chlorcalcium-haltigen Platinauflösung nach der Entfernung der Salpetersäure, welche zum Auflösen des Palladiums gedient hat, mit Aetzkalilauge gekocht und dann erst mit essigsäurehaltigem und hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen, so erhält man einen Platinmohr, welcher diejenigen Eigenschaften besitzt, die ihn zur Oxydation des Alkohols besonders tauglich machen. Da er nämlich dichter ist, als der durch organische Substanzen erhaltene Platinmohr, und auch weniger Sauerstoff absorbirt, so läfst er sich mit gröfserem Vortheil zur Essigsäurebildung anwenden, indem bei Erzeugung dieser Säure durch diesen Platinmohr ein sehr starker Alkohol angewendet werden kann, ohne dafs man eine Entzündung zu befürchten hat, und dann auch wird er von der gebildeten Essigsäure nicht so sehr durchdrungen und bleibt deshalb wirksamer. Herr Professor Dr. Liebig, dem ich vor einiger Zeit eine kleine Portion des auf diese Weise bereiteten Platinmohrs überschickt habe, wird sich von der Wahrheit des Gesagten überzeugt haben. Den pecuniären Vortheil der Darstellung des Platinmohrs nach dieser Methode wird jeder einsehen, wenn er bedenkt, dafs das Platinerz im Verhältnifs zum Platinblech weit wohlfeiler ist.

Darstellung des chemisch reinen Palladiums.

Die Trennung des Palladiums vom Kupfer in seinen Auflösungen mittelst eines ameisensauren Alkali's, wie ich sie in der Analyse angewendet habe, gibt ein sehr einfaches Verfahren, schnell chemisch reines Palladium darzustellen. Das Palladium tritt in diesem Reductionsprocesse in grofsen metallisch glänzenden Blättern auf, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer spiegelglänzenden Haut vereinigen, die bald zu Boden sinkt.

Ueber einen neuen Alaun, das *Sulfas aluminico-ferrosus*; vom Apotheker *C. Klauer*.

Aufser den Alaunen, welche dem regulären System angehören, sind bis jetzt nur zwei, die prismatisch sind und im Mineralreich vorkommen, beobachtet worden. Die eine Alaunart ist das von Berthier untersuchte Federsalz, die andere, der von Stromeyer analysirte Magnesiaalaun. Künstlich hat man noch keinen prismatischen Alaun dargestellt. Man erhält aber einen solchen, wenn man die filtrirten Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurer Thonerde mit einander vermischt und mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure in einer Porcellanschale, deren Wände etwas rauh sind, an einem mäfsig warmen Orte sich selbst überläfst.

Binnen wenigen Tagen efflorescirt ein Salz, welches aus seidenglänzenden, bündelartig vereinigten Fäden besteht und sehr leicht über den Rand des Gefäfses steigt. Am schönsten und in Zoll langen Fasern erhält man dieses Doppelsalz, wenn die dazu verwandten Materialien einige Unzen betragen. Die Darstellung gelingt hingegen auf keine Weise, wenn gar keine oder nur wenig überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist. — Dies Doppelsalz verhält sich also in dieser Beziehung ganz wie der Chromalaun, welcher gleichfalls nur sehr schwer oder gar nicht krystallisirt, wenn man nicht seine Auflösung mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure vermischt hat.

Der Umstand, dafs das so erhaltene Doppelsalz in seinem Aeufsern und seinem sonstigen Verhalten (indem es nur Eisenoxydul enthält) viel Aehnlichkeit mit dem von Berthier analysirten Federsalz besitzt, machte eine Analyse desselben wünschenswerth, die auf folgende Weise ausgeführt wurde.

20 Gran des in schönsten Faserbündeln erhaltenen Salzes wurden in Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryumauflösung gefällt; der geglühte schwefelsaure Baryt betrug 20,825 Gran, welche 7,1578 Schwefelsäure enthalten.

Die von dem schwefelsauren Baryt und von dem überschüssigen Chlorbaryum durch verdünnte Schwefelsäure befreite Auflösung wurde mit Salpetersäure erhitzt und darauf das in Oxyd verwandelte Eisenoxydul sammt der Thonerde durch kaustisches Ammoniak gefällt, der Niederschlag in sehr wenig Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung mit einem grofsen Ueberschufs von kaustischer Kalilauge versetzt, erhitzt und filtrirt. Nach dem Auswaschen wurde das auf einem Filter gesammelte Eisenoxyd abermals in Salzsäure aufgelöst, und mit kaustischem Ammoniak gefällt. Der Glührückstand wog 1,756 Gran und bestand aus Eisenoxyd, welche 1,576 Gran oder 7,880 Eisenoxydul entsprechen.

Die von dem Eisenoxyd getrennte alkalische, die Thonerde enthaltende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, und darauf die Thonerde durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, das Ganze erwärmt und der Niederschlag auf ein Filter gebracht. Nach vollständigem Auswaschen wurden im Glührückstande 2,261 Gran oder 11,305 Procent Thonerde erhalten.

Nimmt man das nach der Zusammenrechnung der gefundenen Bestandtheile von den 20 Gran noch übrig bleibende für Wasser, so erhält man 9,0052 oder 45,026 Procent.

Der Untersuchung zufolge besteht das Doppelsalz in 100 Theilen aus:

11,305	Thonerde
7,880	Eisenoxydul
35,789	Schwefesäure
45,026	Wasser.

Wenn man die Schwefelsäure aus der Menge berechnet,

welche zur Neutralisation der gefundenen Basen erforderlich ist, so erhält man 35,370 Procent und es ergibt sich also ein plus von 0,419 Procent. Da jedoch zur Darstellung des Salzes eine so große Menge von Schwefelsäure erforderlich ist, und es daher nicht vermieden werden kann, daſs nicht ein geringer Theil derselben dem Salze mechanisch noch beigemengt bleibt, oder auch vielleicht richtiger, eine entsprechende Menge Wasser vertretend mit in die Zusammensetzung eingegangen ist, so kann man wohl dieses plus dem Wasser hinzurechnen. Auf diese Weise erhält man in Procenten:

11,305	Thonerde
7,880	Eisenoxydul
35,370	Schwefelsäure
45,445	Wasser
100,000	

Dies stimmt auch ziemlich genau mit der stöchiometrischen Zusammensetzung, nach welcher das Doppelsalz bestehen muſs aus:

1	M. G.	Thonerde	= 11,106
1	»	Eisenoxydul	= 7,594
4	»	Schwefelsäure	= 34,484
24	»	Wasser	= 46,644

Das untersuchte Doppelsalz ist also ein wahrer Alaun, in welchem das Kali, Natron oder Ammoniak durch Eisenoxydul ersetzt ist. — In seiner procentischen Zusammensetzung stimmt derselbe bis auf einen gröſsern Eisenoxydulgehalt, welchen **Berthier** fand, mit dem natürlich vorkommenden Federsalz überein. In demselben fand nämlich **Berthier**:

0,8	Talkerde		
8,8	Thonerde	= 1	M. G.
12,0	Eisenoxydul	= 2	»
34,4	Schwefelsäure	= 5	»
44,0	Wassser	= 28	»

Schlüſslich mag noch bemerkt werden, daſs der von mir dargestellte Eisenalaun, hinsichtlich seiner styptischen Wirkung nach den Erfahrungen mehrerer der hiesigen Aerzte entschiedene Vorzüge vor dem Kalialaun besitzt.

Ueber Magnesiaalaun.

Nachdem mir die Darstellung eines prismatischen Eisenalauns gelungen war, versuchte ich, noch andere, diesem ähnliche Verbindungen hervorzubringen, und behandelte demnach die mit einander vermischten Auflösungen von schwefelsaurer Talkerde und schwefelsaurer Thonerde eben so, wie es bei dem Eisenalaun geschehen war. Die Bildung eines solchen Doppelsalzes geschah indessen nur schwierig, und erst nach längerer Zeit erhielt ich eine warzenförmige Efflorescenz, die bei näherer Betrachtung jedoch sich aus lauter kleinen Nadeln bestehend erwies, sich leicht in Wasser löste und stark sauer reagirte.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt:

20 Gran blendend weiſser Krystalle wurden zur Bestimmung der Schwefelsäure verwandt, und 21,5 Gr. schwefelsaurer Baryt erhalten, welche 7,3899 oder 36,945 Procent Schwefelsäure entsprechen.

Hierauf wurde das überschüssige Chlorbaryum ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit einer Salmiakauflösung vermischt und mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuſs versetzt. Der auf ein Filter gebrachte und wohl ausgewaschene Niederschlag wurde in einer möglichst geringen Menge Salzsäure aufgelöst und die Auflösung mit einem groſsen Ueberschuſs von kaustischem Kali versetzt und erwärmt. Der getrennte Niederschlag wurde noch einmal der Behandlung mit Salzsäure und kaustischem Kali unterworfen, diejenige Menge des bleibenden Rückstandes mit dem erstern in Salzsäure aufgelöst und die Auf-

lösung der Flüssigkeit hinzugefügt, aus welcher die talkerdehaltige Thonerde gefällt worden war. Aus dieser Auflösung wurde nun durch phosphorsaures Natron und kaustisches Ammoniak die Talkerde als halb phosphorsaure Talkerde-Ammoniak niedergeschlagen, welche beim Glühen 5 Gran einfach phosphorsaure Talkerde = 1,834 Gr. oder 9,170 Procent Talkerde hinterliefs.

Aus der alkalischen, die Thonerde haltigen Flüssigkeit wurde, wie beim Eisenalaun, diese Erde auf die nämliche Weise abgeschieden und im Glührückstande 1,52 Gran oder 7,60 Procent erhalten. Das Fehlende wurde als Wasser genommen.

Demnach besteht der untersuchte Magnesiaalaun aus:

7,600	Thonerde
9,170	Talkerde
36,945	Schwefelsäure
46,285	Wasser
100,000	

Für die Schwefelsäure bleibt hier wieder ein plus von 1,385 Procent, die hier wohl auch als Wasser vertretend angesehen werden können, da ich beim Eisenalaun, welchen ich erhielt, bevor ich wufste, auf welche Weise man ihn am schönsten bekomme, einen gleichen Ueberschufs an Schwefelsäure beobachtet hatte.

Nimmt man die überschüssige Schwefelsäure für Wasser, so erhält man:

7,600	Thonerde
9,170	Talkerde
35,560	Schwefelsäure
47,670	Wasser.

Hiermit stimmt genau die theoretische Zusammensetzung, nach welcher das Salz besteht aus:

1 M. G.	Thonerde	=	7,569
3 »	Talkerde	=	9,140
6 »	Schwefelsäure	=	35,512
36 »	Wasser	=	47,779

Es ist dies also ebenfalls ein wahrer Alaun, aber darin von den andern abweichend, dafs beide Basen eine gleich große Menge Sauerstoff enthalten, während sich in den andern Alaunen der Sauerstoff der electropositiven Basis zu der der electronegativen wie 1 : 3 verhält. Der Sauerstoffgehalt des Wassers aber ist gleich wie in den übrigen Alaunen das 1½fache von der Säure und den Basen.

Eine Wiederholung der Analyse gab dasselbe Resultat, und in einer dritten, in welcher nur die Thonerde bestimmt wurde, wurden nach der von Fuchs angegebenen Methode, vermittelst kohlensaurer Baryterde 7,500 Procent Thonerde erhalten, was hinlänglich bewies, dafs bei der ersten Analyse kein Fehler vorgefallen war.

Von dem von Stromeyer analysirten natürlichen Magnesiaalaun weicht daher der künstliche bedeutend ab, denn dieser besteht aus:

11,515	Thonerde	=	1 M. G.
3,690	Talkerde	} =	1 »
2,167	Manganoxydul		
36,770	Schwefelsäure	=	4 »
45,739	Wasser	=	24 »
0,205	Chlorkalium		

und es scheint zwischen dem künstlichen und natürlichen Magnesiaalaun derselbe Unterschied statt zu finden, wie zwischen dem künstlichen Eisenalaun und dem Federsalz, nur umgekehrt

Ueber den Spiesglanzgehalt der Tinctura Antimonii acris;

von *Demselben.*

Wenn man die Dispensatorien der Alten mit Aufmerksamkeit durchliest, so findet man: daſs sie zwar den gröſsten Theil ihrer Präparate auf sehr umständlichem Wege und ohne Berücksichtigung chemischer Grundsätze bereiteten: allein es ist auch nicht zu läugnen, daſs sie zu der Anfertigung mancher Arzneimittel eine längere Zeit und gröſsere Sorgfalt verwendeten, als dies jetzt der Fall ist.

Namentlich gilt dies von der Klasse der metallischen Präparate, wovon freilich, und wohl mit Recht, ein sehr groſser Theil theils der Vergessenheit übergeben worden ist, theils auf eine einfachere, der Wissenschaft angemessene Weise bereitet wird.

Das Antimon war unstreitig eins von denjenigen Metallen, wovon in den frühern Zeiten sehr viele arzneiliche Präparate angefertigt wurden. Es ist hier nicht meine Absicht die Menge der Antimonialpräparate aufzuführen, die sonst bei den Aerzten in groſsem Ansehen standen; ich will nur auf eins aufmerksam machen, das seit einer Reihe von Jahren aus unsern Dispensatorien verbannt, es gewiſs verdient, der Vergessenheit entrissen und wieder an's Licht hervorgezogen zu werden. Ich meine nämlich die Tinct. Antimonii acris.

Der einzige Grund, warum dieses Mittel, welches von den ältern Aerzten seiner groſsen Wirksamkeit wegen so ausserordentlich empfohlen wurde, auſser Gebrauch gekommen ist, liegt wohl einzig und allein darin, daſs man über seine chemische Constitution nicht im Klaren gewesen ist.

Die Beantwortung der Frage: enthält diese Tinctur wirklich Spieſsglanztheile oder nicht, konnte natürlich nicht ohne

grofsen Einflufs auf die medicinische Anwendung derselben seyn.

Die reifsenden Fortschritte, welche gegen Ende des vorigen Jahrhunderts im Felde der Chemie gemacht wurden, konnten nicht ohne Wirkung auf die Bereitung arzneilicher Präparate bleiben. Eine Menge Präparate, deren Bereitung mit der erweiterten Einsicht in die chemische Natur derselben als unwirksam und zwecklos erschien, wurde gestrichen und einfachere und wirksamere an deren Stelle gesetzt. Und wer wollte wohl läugnen, dafs bei sehr vielen dies nicht mit vollem Recht geschehen sey, wenn auch vielleicht hin und wieder, je nach der herrschenden Ansicht in der Chemie, eins oder das andere mit Unrecht aus dem Arzneischatz gestrichen ist?

Letzteres scheint mit der Tinctura Antimonii acris der Fall gewesen zu seyn.

Diese Tinctur, die bereits in der Mitte des 15ten Jahrhunderts von Basilius Valentinus durch Verpuffen des Antimons mit Salpeter und Digestion mit Weingeist zu bereiten gelehrt, später von Friedrich Hoffmann und Spielmann auf mannichfache Weise abgeändert wurde, stand bei den ältern Aerzten in ungemein grofsem Ansehen. Allein über die chemische Beschaffenheit dieses Mittels herrschte immer ein grofses Dunkel.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts waren viele Chemiker und namentlich der berühmte Meyer der Meinung, dafs diese Tinctur wahrscheinlich nichts als eine Auflösung des Aetzkali in Alkohol sey. Diese Ansicht, die sich blos auf den Glauben an die Unauflöslichkeit des Antimonoxyds gründete, theilten in der neuern Zeit viele Chemiker, und Klaproth, Bucholz u. v. a. läugneten den Spiefsglanzgehalt derselben ganz und gar, wodurch die Herausgeber der preufsischen Pharmacopoe von 1799 bewogen wurden, statt der

ältern Bereitung blos eine Auflösung des Aetzkali's in Weingeist vorzuschreiben.

Und so ist es denn geblieben, bis auf unsere Zeit; der Glaube Tinctura Antimonii acris und Tinctura kalina seyen ein und dasselbe, stand fest; allein die Anwendung des Mittels wurde immer seltener, da die Aerzte überzeugt waren, die Tinctur enthalte keinen Spiefsglanz. Erst im Jahre 1832 machte der Herr Geh. Rath Hermbstädt in Berlin, wenn ich nicht irre, im Berl. Jahrb. d. Pharmacie *) zuerst wieder auf den Spiefsglanzgehalt dieses Mittels aufmerksam. Mich interessirte dieser Gegenstand schon damals, aber meine beschränkte Zeit erlaubte mir nicht, Versuche hierüber anzustellen; jetzt aber habe ich diesen Gegenstand wieder aufgegriffen und theile nun die Resultate meiner Untersuchung mit.

Ich bereitete mir die Tinctura Antimonii acris nach Vorschrift der Braunschweiger Pharmacopoe von 1777, die mit allen andern Dispensatorien darin übereinstimmt, dafs Spiefsglanzmetall mit Salpeter verpufft, die verpuffte Masse eine Stunde lang geschmolzen, sodann noch heifs gepulvert und mit Weingeist digerirt wird. Während nun die andern Dispensatorien Alkohol zur Ausziehung vorschreiben, wird nach der Braunschweiger Pharmacopoe blos Spirit. Vini rectificatus genommen, was ich denn auch befolgt habe.

Ich erhielt auf diese Art eine dunkelgelb, fast bräunlich gefärbte Tinctur, die ungemein stark ätzend schmeckte und die thierische Faser stark angriff, was einen bedeutenden Gehalt an freiem Aetzkali anzeigte. Dafs diese Tinctur nicht dunkelroth gefärbt war, wie sie der Angabe nach seyn soll, schreibe ich blos dem Umstand zu, dafs ich keinen 80procentigen, sondern blos 60procentigen Weingeist angewendet habe, weshalb das freie Aetzkali nicht so zersetzend auf den Alkohol einwirken konnte.

*) Bd. 32. S. 43. D. R.



Man säuerte die Tinctur mit Salzsäure an.

Schwefelwasserstoffgas, das in diese Tinctur geleitet wurde, zeigte augenblicklich eine starke Reaction; es bildeten sich gelbe Flocken, und nachdem das Gas bis zum Ueberschufs zugesetzt war, entstand ein bedeutender Niederschlag von Schwefelantimon.

Obgleich aus diesen Versuchen die Gegenwart des Antimons erwiesen war, so schien es mir doch wichtig, zu wissen, in welchem Zustande sich das Spiefsglanz in dieser Tinctur befinde und wieviel in einer gegebenen Menge?

In eine Drachme der erwähnten angesäuerten Tinctur wurde Schwefelwasserstoffgas bis zum Ueberschufs geleitet, der ziemlich bedeutende Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Er betrug an Gewicht = 0,25 Gran.

Dieser Niederschlag von Schwefelantimon wurde nun durch rauchende Salpetersäure und Hydrochlorsäure in Schwefelsäure und Antimonchlorür verwandelt. Die erhaltene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, gab einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dessen Gewicht = 0,50 Gran betrug.

Nach den stöchiometrischen Tabellen ist in 0,50 Gran schwefelsaurem Baryt 0,066 Gran enthalten; wird dies Gewicht des Schwefels von dem des oben erwähnten 0,50 Gran betragenden Schwefelantimons abgezogen, so ergibt sich die Menge des reinen Antimons = 0,184 Gran; das Schwefelmetall ist also = $Sb_2 S_3$.

Daraus folgt nun, dafs diese Schwefelungsstufe dem *Antimonoxyd* entspricht.

Wird die Menge des Schwefels durch Sauerstoff ersetzt, so findet sich, dafs derselben 0,033 Gran Sauerstoff entsprechen, addirt man diese den erhaltenen 0,184 Gran metallischen Antimon hinzu, so erhält man 0,217 Gran *Antimonoxyd*.

Eine Drachme Tinctura Antimonii acris enthält also 0,217 Gran oder etwas mehr als 1/5 Gran *Antimonoxyd.*

Aus diesen Versuchen geht hervor:

dafs die Tinctura Antimonii acris wirklich eine nicht unbedeutende Menge Spiefsglanz in ihrer Mischung enthält;

2) dafs das Antimon als Oxyd in der Tinctur aufgelöst ist.

Nachschrift. Die Versuche, welche ich hier beschrieben habe, sind schon vor einem Jahr angestellt worden, und zwar, wie ich schon angab, hier aber noch einmal ausdrücklich bemerken mufs, nur mit einer Tinctur, wozu ein Weingeist von 60 Procent angewandt wurde. Fortgesetzte neuere Untersuchungen über diesen Gegenstand haben mich belehrt, dafs zur Darstellung einer Spiefsglanz-haltigen Tinctur ein schwächerer Weingeist unerläfslich ist; denn wendet man einen Alkohol von 80 Procent zur Ausziehung der verpufften Spiefsglanzmasse an, wie namentlich Dehne vorschreibt, so erhält man eine Tinctur, welche keine Spur Spiefsglanz enthält.

Ueber die Bereitung der officinellen Spiesglanzbutter

von *Ph. L. Geiger.*

Bekanntlich gibt es zweierlei Arten officineller Spiefsglanzbutter; eine wasserleere oder fast wasserleere, bei gewöhnlicher Temperatur feste (Chlorspiefsglanz), und eine wasserhaltige tropfbarflüssige (salzsaures Spiefsglanzoxyd).

Die erste bereitet man nach den ältern Pharmacopöen

gewöhnlich durch Destillation eines Gemenges von rohem Schwefelantimon und Quecksilbersublimat. Es destillirt zuerst Spiefsglanzbutter über, und bei verstärktem Feuer erhebt sich der sogenannte Spiefsglanzzinnober. Wegen der Dickflüssigkeit der so dargestellten Spiefsglanzbutter und dem schnellen Erstarren derselben beim Erkalten ist man in der Regel genöthigt durch untergehaltene glühende Kohlen das Abfliefsen aus dem Halse der Retorte zu befördern. Dieses feste Product läfst sich auch nicht wohl für sich als Aetzmittel anwenden. Aus diesen Gründen setzten schon ältere Pharmacopöen dem Gemenge von Sublimat und Schwefelantimon etwas Wasser zu, oder sie liefsen es einige Zeit in einem offenen Gefäfse an einem feuchten Orte (im Keller u. s. w.) stehen, bis es feucht wurde, bevor sie destillirten, oder sie liefsen das Product an der Luft zerfliefsen und rectificirten es wohl auch. Hiebei bildet sich in der Regel Salzsäure und Algarothpulver lagert sich ab; bei nachfolgender vermehrter Hitze destillirt auch meistens, neben aufsublimirtem Zinnober, metallisches Quecksilber über. Das Präparat ist demnach in der Regel kein möglichst neutrales Antimonchlorid, sondern mehr oder weniger mit saurem vermischt. Dafs aber nach diesen Methoden nicht wohl ein gleichförmiges Product erhalten werden kann, ist leicht einzusehen, daher auch schon ältere Pharmacopöen die Vorschriften abänderten.

Eine gewifs gute Vorschrift hiezu gab die Pharmacopoea Wirtembergica. Hiernach werden 4 Theile feinpulverisirtes Spiefsglanzglas mit 16 Theilen Kochsalz gemengt und das Gemenge in einer Retorte mit einem Gemische von 12 Theilen Vitriolöl und 8 Theilen Wasser bei nach und nach verstärktem Feuer bis zur Trockne destillirt, wo 20 Theile rauchende Spiefsglanzbutter erhalten werden sollen.

Die frühere Preufsische Pharmacopoe hat diese Vorschrift dahin abgeändert, dafs anstatt Vitrum Antimonii, Crocus Me-

tallorum genommen werden soll, und zwar sollen 2 Theile mit 6 Theilen getrocknetem Kochsalz vermengt und mit einem Gemische von 4 Theilen Vitriolöl und 2 Theilen Wasser wie angeführt destillirt werden. Mehrere neuere Pharmacopöen folgten dieser Vorschrift.

Ich sehe den Grund nicht ein, warum das Spiefsglanzglas verworfen wurde, denn dieses ist in der Regel ein viel reineres Antimonoxyd als der Metallsafran, der neben vielem Schwefelantimon und den das Antimonium crudum verunreinigenden Metallen auch eine beträchtliche Menge Antimonoxydkali enthält. Bei der Destillation des angegebenen Gemenges von Metallsafran, Kochsalz und Schwefelsäure, entwickelt sich darum auch immer viel Hydrothionsäure, welche Gelegenheit zu Bildung von Kermes in der übergegangenen Spiefsglanzbutter gibt. Dieses mag mit die Verfasser der neuesten Preussischen Pharmacopoe bewogen haben ein anderes Verfahren zu befolgen.

Hiernach werden 2 Theile graues Spiefsglanzoxyd mit 6 Theilen Salzsäure von 1,11 bis 1,12 spec. Gewicht in einem gläsernen Kolben gelinde gekocht, bis 2 Theile abgedampft sind, dann filtrirt und dem Filtrate, wenn es nöthig ist, so viel destillirtes Wasser zugesetzt, bis es ein spec. Gewicht von 1,345 bis 1,355 hat.

Auf diese Art mufste nun eine mit Antimon möglichst gesättigte Verbindung entstehen, während das nach den früheren Methoden erhaltene Product mehr vorwaltende Salzsäure enthielt.

Um darüber Gewifsheit zu haben, veranlafste ich Herrn Hesse in Carlsruhe, Butyrum Antimonii nach der oben von der Würtemberger Pharmacopoe vorgeschriebenen Methode zu bereiten. Er schrieb mir bei Uebersendung einer Probe Folgendes: Ich konnte, ohnerachtet ich die Retorte auf freiem Feuer so stark erhitzte, dafs sie mit dem Drathkorb

zusammenschmolz, nicht mehr als 19 Theile (Unzen) im Ganzen erhalten. Die Vorschrift der Pharmacopoea Wirtembergica ist meines Erachtens nicht deutlich genug; sie sagt nämlich nur, man soll bis zur Trockne des Rückstandes destilliren. Man erhält aber, wenn man blos so lange destillirt, bis die Masse scheinbar trocken wird, nur gegen 17 bis 18 Theile, erhitzt man aber jetzt stärker bis zur dunklen Rothglühhitze des Inhalts, so fängt jetzt erst an eine rauchende Flüssigkeit überzugehen, die mit Wasser vermischt einen viel bedeutendern Niederschlag hervorbringt als die früher übergegangene. Man operirt meiner Meinung nach am besten auf freiem Feuer, denn im Sandbade braucht man zu viel Brennmaterial. Die überschickte Probe war trübe, hellte sich aber durch Ruhe auf unter Ablagerung eines geringen schmutziggrauen schwefeligen und kohligen (vom Lutum herrührenden) Absatzes. Die klare Flüssigkeit erschien jetzt nur blaſs gelblich gefärbt; sie stieſs an der Luft weiſsgraue Nebel wie Salzsäure aus, und hatte ein spec. Gewicht von 1,42.

Zur Vergleichung wurde nun Spieſsglanzbutter nach der Vorschrift der neuesten Preuſsischen Pharmacopoe dargestellt.

Zu dem Ende bereitete man zuerst graues Spieſsglanzoxyd, indem 2 Unzen käuflicher Regulus Antimonii von äusserlich schönem Ansehen höchst feingepulvert mit einem Gemische von 1½ Unzen möglichst concentrirter Salpetersäure und 18½ Unzen Wasser so lange gelinde erhitzt wurde, als sich noch rothe Dämpfe entwickelten. Da der Rückstand noch ziemlich dunkel gefärbt erschien, so erhitzte man ihn nochmals mit einer neuen Menge verdünnter Salpetersäure und kochte das Gemisch eine Stunde lang. Anfangs entwickelten sich hiebei noch ziemlich rothe Dämpfe. Der Rückstand wurde nun mit Wasser ausgesüſst, dann mit einer verdünnten Lösung von 2 Drachmen kohlensaurem Natron gekocht und später vollkommen ausgewaschen. Das Pulver wog ungefähr 18 Drachmen und war dunkel aschgrau.

Man bereitete nun auch Salzsäure nach der Preufsischen Pharmacopoe, mit dem Unterschied jedoch, dafs sie nicht nochmals rectificirt wurde, um sie nicht unnöthiger Weise schwächer zu machen, weil nach dieser Vorschrift das, was beim Rectificiren zuerst als rauchend übergeht, weggeworfen werden soll. Die Salzsäure war ein wenig bräunlich, vom Lutum herrührend, und rauchte an der Luft; ihr spec. Gewicht war 1,15.

Zwei Unzen von obigem grauen Spiefsglanzoxyd wurden mit 6 Unzen von dieser Säure in einem geräumigen Glaskolben so lange unter fleifsigem Umschwenken gelinde gekocht, bis 2 Unzen verdampft waren; es entwickelte sich neben Salzsäuredampf auch Hydrothionsäure, und im Halse des Kolbens lagerte sich Kermes ab. Dann wurde filtrirt; das Filtrat wog 4½ Unzen, hatte ein spec. Gewicht von etwas über 1,51, rauchte aber nicht an der Luft, die Farbe war ziemlich bräunlich, man verdünnte es mit Wasser, bis es ein spec. Gew. von 1,35 hatte, wozu 1½ Unzen erforderlich waren.

Auf dem Filter blieb ein ziemlich dunkles Pulver, welches durch wiederholtes Pressen zwischen vielfach gelegtem Druckpapier möglichst von Flüssigkeit befreit eine halbe Unze wog. Die Hälfte davon erhitzte man wieder mit dem dreifachen Gewicht Salzsäure nach der Preufsischen Pharmacopoe, das Gemenge blähte sich stark auf und entwickelte auch noch Hydrothionsäure, nebenbei bemerkte man den Geruch, der sich bei der Wasserstoffbereitung aus Eisen mittelst Salzsäure entwickelt. Da sich nur wenig Pulver auflöste, so setzte man noch eine bedeutende Portion möglichst concentrirte Salzsäure zu und kochte noch 2 Stunden lang. Das Filtrat war blafsgelb und hatte nur ein spec. Gewicht von 1,15, beim Verdünnen mit Wasser schlug sich nicht viel Algarothpulver nieder. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand hatte ein metallisches Ansehen und wog im noch etwas feuchten Zu-

stände 85 Gran. Er wurde anhaltend mit Salpetersäure behandelt, welche nur bei der Kochhitze langsam darauf einwirkte und ihn in ein hell aschgraues Pulver verwandelte, das sich als ein Gemenge von reinem Spiefsglansoxyd mit wenig Antimonmetall verhielt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs verdünnte Salpetersäure das Antimonmetall nur schwierig beim Erwärmen vollständig oxydirt, und zwar scheint sie um so langsamer darauf einzuwirken, je reiner das Metall ist, indem selbst ein anhaltendes Kochen mit ziemlich concentrirter Salpetersäure nicht ausreichte, dieses vollständig in Oxyd zu verwandeln.

Um den Antimongehalt der beiden Spiefsglanzbutter nach der Würtemberger und Preufsischen Pharmacopoe zu ermitteln, versetzte man eine halbe Unze von jedem mit 3 Unzen Wasser. Beide liefsen dem Augenmaafse nach ungefähr gleiche Mengen Algarothpulver fallen, verdickten sich jedoch nicht breiartig. Man setzte nun noch eben so viel Wasser zu. Ein neuer Zusatz veranlafste bei beiden keine Trübung mehr; die Gemenge blieben 12 Stunden stehen. Der Niederschlag von der Spiefsglanzbutter nach der Würtemberger Pharmacopoe war noch sehr aufgequollen, flockig und weifs, während der der Preufsischen Pharmacopoe bis auf ein ganz kleines Volumen zusammengesintert erschien, ein krystallinisches Ansehen und eine schmutziggelbe Farbe angenommen hatte. Nach dem Auswaschen und Trocknen wog der Niederschlag von Butyrum Antimonii nach der Würtemberger Pharmacopoe 47 Gran, während der nach der Preufsischen Pharmacopoe 54 Gran betrug. Dieses Resultat war unerwartet, indem eine Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht weniger Niederschlag lieferte als die, welche nur 1,35 spec. Gewicht hatte.

Man wiederholte daher den Versuch nochmals mit 2 Drachmen Spiefsglanzbutter nach beiden Bereitungsarten, vermischte sie mit 6 Unzen Wasser und filtrirte sogleich ab. Der Nie-

derschlag aus Butyrum Antimonii nach der Würtemberger Pharmacopoe wog 25½ Gran, der aus Butyrum Antimonii nach der Preufsischen Pharmacopoe aber wiederum 27 Gran. Dieser hatte während dem Trocknen wieder ein krystallinisches Ansehen und eine gelbliche Farbe angenommen, während ersterer weifs und pulverig erschien. Beide Niederschläge waren übrigens ziemlich reines Algarothpulver.

Da vielleicht in der sauren Flüssigkeit der zersetzten Spiefsglanzbutter nach der Würtemberger Pharmacopoe noch mehr Antimonoxyd aufgelöst seyn konnte, als in der nach der Preufsischen Pharmacopoe, so versetzte man beide mit überschüssiger Hydrothionsäure. Es schied sich jedoch nur sehr wenig Schwefelantimonhydrat aus, welches dem Augenmaafse nach bei beiden für gleich geschätzt und wegen der so höchst geringen Menge nicht weiter gewogen wurde.

Es mufs also das bedeutend gröfsere specifische Gewicht der Spiefsglanzbutter nach der Würtemberger Pharmacopoe in der vorwaltenden, sehr concentrirten Salzsäure, welche sie enthält, gesucht werden, oder es ist die Spiefsglanzbutter nach der Würtemberger Pharmacopoe saures salzsaures Spiefsglanzoxyd, während die Spiefsglanzbutter nach der neuesten Preufsischen Pharmacopoe gröfstentheils eine wässerige Lösung von ziemlich neutralem salzsauren Spiefsglanzoxyd oder Chlorantimon ausmacht.

Um das Verhalten beider Spiefsglanzbutterarten gegen Wasser noch näher zu untersuchen, versetzte man beide bis zur bleibenden Trübung vorsichtig damit. Zu 20 Tropfen Butyrum Antimonii nach der Würtemberger Pharmacopoe konnte man 24 Tropfen Wasser tröpfeln; die entstandene Trübung verschwand immer wieder vollständig beim Umschütteln, erst bei Zusatz des 25sten Tropfens war die Trübung bleibend. — Als zu 20 Tropfen Butyrum Antimonii nach der Preufsi-

schen Pharmacopoe 5 Tropfen Wasser zugesetzt wurden, zeigte sich schon eine bedeutende bleibende Trübung und Ausscheidung von Algarothpulver.

Es sind also beide Präparate wesentlich verschieden, und wir möchten der Spiefsglanzbutter nach der Würtemberger Pharmacopoe als Aetzmittel unbedingt den Vorzug geben, da sie bei immer sehr bedeutendem Gehalt an Antimonoxyd und vorwaltender hœchst concentrirter Salzsäure wo nicht kräftiger, doch eben so kräftig einwirkt und durch die Säfte der zu ätzenden Theile nicht so leicht zersetzt wird, während eben diese Säfte bei Anwendung der Spiefsglanzbutter nach der Preufsischen Pharmacopoe immer eine Ausscheidung von Algarothpulver veranlassen müssen, und dieses die zu ätzenden Theile leicht auf eine schädliche Weise verunreinigt.

Ein reineres Product ist die Spiefsglanzbutter nach der Preufsischen Pharmacopoe auch keineswegs, denn sie enthält alle fremden Metalle des rohen käuflichen Spiefsglanzmetalls in der Auflösung, wie denn das nach angegebener Methode bereitete mit blausaurem Eisenoxydulkali einen starken Eisengehalt anzeigte, während das nach der Würtemberger Pharmacopoe bereitete frei davon war.

Ueber einige neue Doppelsalze;

von *Aug. Bette* Cand. Pharm.,
gegenwärtig in Mühlhausen.

Die Veranlassung zu folgender Arbeit gab der Umstand, dafs ich zufällig aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Nickeloxyd und schwefelsaurem Kali ein Salz von der Form des schwefelsauren Kupferoxyd-Kali erhielt, welches sich bei der Untersuchung als eine Ver-

bindung der genannten schwefelsauren Oxyde auswies, in welcher dieselben in der Weise vereinigt sind, dafs man das Salz als ein doppeltes Doppelsalz betrachten kann. Die Existenz eines solchen Salzes ist, so viel mir bekannt, aufser den im Mineralreich vorkommenden Verbindungen ähnlicher Art, noch *nicht* beobachtet worden; ich habe deshalb versucht, mehrere dem erwähnten analoge Verbindungen darzustellen.

1) Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxyd-Kali.

Dasselbe krystallisirt vorzugsweise aus einer Auflösung, welche die genannten schwefelsauren Oxyde enthält, selbst dann, wenn das eine oder andere derselben in gröfserer Menge, als zur Verbindung nöthig, vorhanden ist. Ich erhielt es durch Vermischen der Auflösungen von schwefelsaurem Nickeloxyd-Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali, Abdampfen und Krystallisiren. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniak; sie besitzen eine bläulichgrüne Farbe, sind an der Luft unveränderlich, durch Glühen verwandeln sie sich in ein fahlgelbes Pulver, indem sie ihren Wassergehalt verlieren, sind in 4 Theilen kalten Wassers, nicht in Spiritus löslich.

Die quantitative Untersuchung wurde auf folgende Weise ausgeführt:

20 Gran des Salzes wurden in Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch eine mit Chlorwasserstoffsäure vermischte Auflösung von Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht. Das Gewicht des Glührückstandes betrug 20,84 Gran, in welchen 7,163 Schwefelsäure enthalten sind.

Aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten und von dem überschüssig hinzugefügten Chlorbaryum durch verdünnte Schwefelsäure getrennten Auflösung wurde durch

Schwefelwasserstoff das Kupferoxyd niedergeschlagen, das erhaltene Kupfersulfurat in Königswasser aufgelöst, das Filtrat mit flüssigem kaustischen Kali vermischt, und durch Kochen das Kupferoxyd vollständig niedergeschlagen; geglüht wog dasselbe 1,75 Gran.

Die vom Kupferoxyd befreite Flüssigkeit wurde hierauf mit kaustischem Ammoniak übersättigt und mit Ammonium-Sulfhydrat im geringen Ueberschufs vermischt; das Ganze wurde dann einige Zeit der Ruhe überlassen; nachdem sich das Nickelsulfurat vollständig abgesetzt hatte, wurde es auf einem Filter gesammelt, und das Filtrat abermals mit Ammonium-Sulfhydrat behandelt, das Nickelsulfurat wieder getrennt und diese Operation so oft wiederholt, als das Filtrat auf Zusatz von Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag gab. Die gesammelten Niederschläge von Nickelsulfurat löste ich jetzt in Königswasser auf, filtrirte vom abgeschiedenen Schwefel und schlug endlich mit kaustischem Kali unter Kochen das Nickeloxyd vollständig nieder. Das geglühte Nickeloxyd wog 1,74 Gran.

Die nach einander mit Chlorbaryum, überschüssiger Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Ammonium-Sulfhydrat behandelte Flüssigkeit enthielt nun noch als zu bestimmenden Bestandtheil des Salzes schwefelsaures Kali, mit den durch das Reagens erzeugten Ammoniaksalzen vermengt. Sie wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Ich erhielt 7,25 Gran schwefelsaures Kali, welche 3,92 reinem Kali entsprechen.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden 10 Gran des Salzes so lange erhitzt, bis es in ein fahlgelbes Pulver verwandelt war. Die 10 Gran hatten verloren 2,625 Gran, dies beträgt für 20 Gran 5,25.

In den untersuchten 20 Gran des Salzes wurden also gefunden:

1,750	Kupferoxyd
1,740	Nickeloxyd
3,920	Kali
7,163	Schwefelsäure
5,25	Wasser
19,823	
0,177	Verlust.

Demnach besteht das Salz in 100 Theilen aus:

8,750	Kupferoxyd
8,700	Nickeloxyd
19,600	Kali
35,815	Schwefelsäure
26,25	Wasser
99,115	
0,885	Verlust.

Der Verlust von 0,885 Procent, welcher nur von Kali herrühren kann, ist unstreitig durch die vielfältigen Manipulationen herbeigeführt worden, welche die Bestimmung des Nickeloxyds nach der befolgten Methode erheischt, und nicht zu auffallend, da die quantitative Bestimmung des Nickeloxyds mit zu den schwierigsten Operationen in der analytischen Chemie gehört. Wird das Gewicht der Schwefelsäure aus der Menge berechnet, welche die gefundenen Basen zu ihrer Neutralisation erfordern, und der Verlust von 0,885 für Kali genommen, so erhält man 35,573, also nahe so viel, als unmittelbar gefunden ist.

Die erhaltenen Resultate der unmittelbaren Analyse entsprechen am nächsten der theoretischen Zusammensetzung, nach welcher das Doppelsalz besteht aus:

1	M. G.	Kupferoxyd	=	8,83
1	»	Nickeloxyd	=	8,36
2	»	Kali	=	20,01
4	»	Schwefelsäure	=	35,74
13	»	Wasser	=	26,06

und es ist demzufolge als ein wahres doppeltes Doppelsalz zu betrachten, zu welchem sich die dazu angewandten einzelnen Doppelsalze unter Aufnahme von noch 1 M. G. Wasser vereinigt haben, und nicht anzusehen als ein Doppelsalz, worin ½ M. G. des Kupferoxyds durch ½ M. G. Nickeloxyd, oder umgekehrt vertreten wird; denn in diesem Fall müßte weniger Krystallwasser in dem Salze gefunden seyn, da die beiden dasselbe constituirenden Doppelsalze nur 6 M. G. Wasser enthalten.

2) Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali.

Dieses Salz wurde erhalten durch Vermischen der Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd-Kali, Abdampfen und Krystallisiren. Das erhaltene Salz bildet schiefe rhombische Säulen, ganz von der Gestalt der angewandten Doppelsalze, von blaßblauer Farbe.

In seiner Zusammensetzung entspricht dasselbe dem vorhergehenden.

Analyse:

20 Gran des Salzes lieferten, auf dieselbe Weise behandelt wie das vorige Salz, im Glührückstande 20,75 Gran schwefelsauren Baryt = 7,13218 oder 35,66 Procent Schwefelsäure.

Nach dem Ausfällen des überschüssig zugesetzten Chlorbaryums durch verdünnte Schwefelsäure und Trennen des Schwerspaths wurde das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und nach dem Auflösen des Sulfurates in Königswasser, Fällen der Auflösung mit kaustischem Kali und Glühen des Niederschlags 1,70 Gran oder 8,50 Procent Kupferoxyd erhalten.

Die von dem Kupferoxyd befreite Auflösung wurde nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und das Zinkoxyd durch Ammonium-Sulfhydrat gefällt, das Zinksulfurat entfernt, das

Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und 7,981 Gran schwefelsaures Kali erhalten, in welchem sich 4,319 Gran oder 21,595 Procent Kali befinden.

Da ich das Unglück hatte, die Auflösung des Zinkoxyds in Salzsäure zu verschütten, so mufste ich die Quantität des Zinkoxyds aus der Menge der Schwefelsäure berechnen, welche nach Abzug der mit den gefundenen Basen verbundenen übrig blieb; hiernach mufsten in 20 des Salzes 1,76 Gran oder 8,80 Procent Zinkoxyd enthalten seyn. Der Gehalt an Krystallwasser wurde aus dem Verlust genommen und ergab sich zu 25,495 Procent.

Nach dieser Analyse besteht das Salz in 100 Theilen aus:

8,50	Kupferoxyd
8,80	Zinkoxyd
21,595	Kali
35,66	Schwefelsäure
25,495	Wasser.

Dies entspricht am nächsten:

1	M. G.	Kupferoxyd	=	8,77
1	»	Zinkoxyd	=	8,93
2	»	Kali	=	20,88
4	»	Schwefelsäure	=	35,53
13	»	Wasser	=	25,89

Hiernach ist das schwefelsaure Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali ein dem schwefelsauren Kupferoxyd-Nickeloxyd-Kali analog zusammengesetztes und eben so eigenthümliches doppeltes Doppelsalz wie dieses.

Aus der Untersuchung der beiden beschriebenen Salze scheint also hinlänglich hervorzugehen, dafs die Doppelsalze aus einem auflöslichen schwefelsauren Oxyde mit schwefelsaurem Kali sich mit andern Doppelsalzen, die ebenfalls aus einem schwefelsauren Oxyde und schwefelsaurem Kali bestehen und mit dem schwefelsauren Kupferoxyd-Kali, schwefelsauren

Zinkoxyd-Kali etc. eine gleiche stöchiometrische Zusammensetzung haben, zu eigenthümlichen Salzen vereinigen können, welche als bestimmte chemische Verbindungen zu betrachten sind. Es liefs sich daher auch schon im Voraus erwarten, dafs diejenigen Doppelsalze, welche statt des schwefelsauren Kali schwefelsaures Ammonium enthalten, ein analoges Verhalten zeigen dürften.

3) Schwefelsaures Talkerde–Kupferoxyd–Ammoniak.

Ein solches Salz wurde auf die nämliche Weise wie die schon beschriebenen aus den einzelnen Doppelsalzen von schwefelsaurem Bittererde-Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak erhalten. Die Krystalle besitzen ganz die Form des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak und sind von blafs blauer Farbe. Sie wurden noch einmal in Wasser aufgelöst und von Neuem krystallisirt. Bei der Analyse verfuhr ich auf folgende Weise:

30 Gran des Salzes wurden in Wasser gelöst und das Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und nach weiterer Behandlung des Kupfersulfurats im Glührückstande 3,235 Gran oder 10,780 Procent Kupferoxyd erhalten.

Das von dem Kupferoxyd befreite Filtrat wurde hierauf zur Trockne abgeraucht, der Rückstand mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak vermengt und heftig geglüht. Der Glührückstand bestand aus 4 Gran schwefelsaurer Talkerde, welche 1,36060 reine Talkerde enthalten; dies beträgt für 100 Theile 4,5353.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Ammoniaks wurden aufs Neue 20 Gran des Salzes in Wasser aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, und 23,834 Gran schwefelsaure Baryterde = 8,192 oder 40,960 Procent Schwefelsäure erhalten.

Ohne weiter das Filtrat vom überschüssigen Chlorbaryum, Kupferoxyd und Magnesia zu trennen, wurde dasselbe durch Abdampfen concentrirt, mit starkem Alkohol vermischt und eine hinreichende Menge einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid hinzugefügt, der Niederschlag von mit Chlorbaryum vermengtem Ammoniumplatinchlorid auf einem Filter gesammelt, mit starkem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glührückstand wurde mit Salzsäure angesäuertem Wasser erhitzt, wieder filtrirt, das auf dem Filter befindliche abermals geglüht und 10,580 Gran metallisches Platin erhalten; folglich waren in den untersuchten 20 Gran 1,8407 Gran oder 9,2035 Procent Ammoniak mit Schwefelsäure verbunden.

Die gefundenen Basen erfordern zu ihrer Neutralisation 41,2135 Schwefelsäure, also fast genau so viel, als die Analyse gegeben hat. Das Resultat der Analyse für 100 ist demnach:

10,780	Kupferoxyd
4,535	Magnesia
9,203	Ammoniak
40,960	Schwefelsäure
34,522	Wasser

und gibt für die stöchiometrische Zusammensetzung:

1	M. G.	Kupferoxyd	=	10,160
1	»	Talkerde	=	5,295
2	»	Ammoniak	=	8,809
4	»	Schwefelsäure	=	41,133
15	»	Wasser	=	34,605

Nach Berzelius enthalten die schwefelsauren Ammoniakdoppelsalze wie das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak 7 M. G. oder 31,5 Procent Wasser, und es zeigt demnach das untersuchte doppelte Doppelsalz nach dieser Zusammensetzung der dasselbe constituirenden Doppelsalze dasselbe Ver-

halten wie diejenigen, welche statt des schwefelsauren Ammoniak schwefelsaures Kali enthalten. Nach Mitscherlich hingegen enthalten das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, das schwefelsaure Bittererde-Ammoniak, so wie die diesen beiden entsprechenden Doppelsalze 8 M. G. Wasser, was für das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak 34,45 Procent ausmacht. Nach dieser letztern Zusammensetzung weicht also das schwefelsaure Kupferoxyd-Talkerde-Ammoniak darin von den beschriebenen Kalisalzen ab, daſs bei seiner Bildung 1 M. G. Wasser ausgeschieden wird.

4) Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak.

Ein solches Salz wurde in der Absicht dargestellt, um auszumitteln, ob die Doppelsalze dieser Art, so wie sich bei dem schwefelsauren Bittererde-Kupferoxyd-Ammoniak ergeben, 15 M. G. Wasser enthielten. Ich bereitete dasselbe in gleicher Weise wie das vorhergehende durch Vermischen der Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak und schwefelsaurem Zinkoxyd-Ammoniak, Abdampfen und Krystallisiren derselben. Die erhaltenen Krystalle zeigten die Form des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak und eine blaſsgrüne Farbe, welche nach längerem Liegen an der Luft in eine gelbliche überging. Der Versuch, das Salz durch Umkrystallisiren wieder zu erhalten, gelang in so fern nicht, als sich dabei eine bedeutende Menge von drittel schwefelsaurem Eisenoxyd absetzte und die erhaltenen Krystalle eine gelbe Farbe angenommen hatten, obgleich ihre Form sich unverändert zeigte. Indessen war das Umkrystallisiren auch nicht nöthig, da der zweite Anschuſs von der ersten Krystallisation eine so bestimmte Form angenommen hatte, daſs an der Reinheit und Eigenthümlichkeit des Salzes nicht gezweifelt werden konnte. Zur Analyse wurden die deutlichsten Krystalle ausgewählt und dabei folgender Gang beobachtet:

30 Gran des Salzes lieferten 35,03 Gran geglühten schwefelsauren Baryt = 12,0402 Gran oder 40,134 Procent Schwefelsäure.

20 Gran des Salzes wurden in Wasser gelöst, das Eisenoxydul durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt, die freie Säure durch so viel kaustisches Ammoniak gesättigt, daſs dadurch eine ganz geringe Menge Eisenoxyds gefällt wurde, welches beim Umrühren der Flüssigkeit ungelöst blieb. Hierauf wurde das Eisenoxyd vollständig durch bernsteinsaures Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag durch verdünntes kaustisches Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Ich erhielt 2,308 Gran Eisenoxyd, welche 2,073 Gran oder 10,365 Procent Eisenoxydul geben. Die von dem bernsteinsauren Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit wurde mit Ammonium-Sulfhydrat vermischt und dadurch ein rein weiſser Niederschlag erhalten, zum Beweise, daſs das Eisenoxyd vollständig abgeschieden worden war; das gefällte Zinksulfurat löste ich in Salzsäure auf, filtrirte und vermischte das Filtrat mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, kochte das Ganze zur Trockne ein, zog den Rückstand mit Wasser aus, trocknete und glühte das ungelöst bleibende ½ kohlensaure Zinkoxyd; auf diese Weise wurden 1,830 Gran = 9,150 Procent Zinkoxyd erhalten.

Da die Schwefelsäure, das Eisenoxydul und Zinkoxyd bestimmt waren, so hielt ich es nicht für nöthig, das Ammoniak und Wasser unmittelbar zu bestimmen, sondern begnügte mich damit, für den Ueberschuſs der Schwefelsäure das Ammoniak zu berechnen, und das, was nun noch vom Gewichte der angewandten Substanz übrig blieb, als Krystallwasser in Rechnung zu bringen. Auf diese Weise bestimmt ergaben sich 8,173 Procent Ammoniak und 32,181 Procent Wasser. Es besteht also das Salz in 100 Theilen aus:

10,865 Eisenoxydul
9,150 Zinkoxyd
8,173 Ammoniak
40,134 Schwefelsäure
32,181 Wasser.

Berechnet man aus der unmittelbar gefundenen Schwefelsäure, in der Voraussetzung, daſs das Salz so zusammengesetzt ist, als die Theorie es verlangt, so ergeben sich für die übrigen Substanzen:

8,790 Eisenoxydul
10,074 Zinkoxyd
8,587 Ammoniak
32,414 Wasser.

Bei Vergleichung der theoretischen Voraussetzung mit den durch die Analyse erhaltenen Resultaten findet sich in Hinsicht des Eisenoxyduls und Zinkoxyds eine bedeutende Differenz, welche bei dem befolgten Gange der Analyse auch auf den Gehalt an Ammoniak und Wasser einwirken muſste; dieser Umstand machte es nöthig, die Analyse zu wiederholen und es wurde dabei eine andere Methode zur Trennung des Eisenoxyds von dem Zinkoxyd in Anwendung gebracht.

20 Gran des Salzes wurden in Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch eine filtrirte Auflösung von einfach essigsaurem Bleioxyd gefällt und im Glührückstand 30,2 Gran schwefelsaures Bleioxyd erhalten; 30,2 Gran schwefelsaures Bleioxyd entsprechen 7,984 Gran oder 39,920 Procent Schwefelsäure.

Eine neue Portion von 20 Gran des Salzes wurde in Wasser gelöst und die Metalloxyde durch Ammonium-Sulfhydrat als Metallsulfurate gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und, ohne ihn weiter auszuwaschen, getrocknet und geglüht. Das Glühen des Präcipitats geschah in der Absicht, um alles Ammoniaksalz zu entfernen, da ein anderer Versuch beim Unterlassen dieser Vorsicht gezeigt hatte,

dafs bei der diesesmal befolgten Methode, aus dem kohlensauren Baryt und Ammoniaksalz kohlensaures Ammoniak erzeugt wird, welches den gröfsten Theil des Zinkoxyds mit dem Eisenoxyd zugleich ausfällt. Der geglühte Rückstand wurde in Königswasser aufgelöst, nach dem vollständigen Auflösen der gröfste Theil der überschüssigen Säure verjagt, filtrirt und mit kohlensaurer Baryterde bei ganz gelinder Wärme digerirt. Nach einigen Stunden war das Eisenoxyd vollständig abgeschieden. Es wurde sammt dem überschüssigen kohlensauren Baryt auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, das Barytsalz durch Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und das Filtrat durch kaustisches Ammoniak gefällt. Trotz des guten Auswaschens des Niederschlags, welcher durch kohlensauren Baryt erhalten war, zeigte die von dem Eisenoxyd ablaufende Flüssigkeit auf den Zusatz von Ammonium-Sulfhydrat noch die Gegenwart von Zinkoxyd an, was bewies, dafs durch den kohlensauren Baryt auch zugleich Zinkoxyd mit ausgefällt worden war; es dürfte daher jederzeit, wo man diese Methode zur Trennung des Eisenoxyd von andern Oxyden in Anwendung bringt, das erstere auf die Gegenwart des getrennten Metalloxydes zu prüfen seyn. Das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd wurde so lange mit verdünntem kaustischen Ammoniak ausgewaschen, als Schwefelammonium noch auf das Filtrat reagirte. Das so gereinigte Eisenoxyd betrug nach dem Glühen 2,303 Gran = 2,068 Gran oder 10,340 Procent Eisenoxydul.

Die von dem Eisenoxyd getrennte ammoniakalische Auflösung, welche sowohl Schwefelsäure als Zinkoxyd enthielt, wurde mit derjenigen Flüssigkeit vermischt, aus welcher durch kohlensaure Baryterde das Eisenoxyd niedergeschlagen worden war, das Ganze durch Abdampfen eingeengt und der durch doppelte Anziehung aus dem Eisenchlorid und der kohlensauren Baryterde gebildete salzsaure Baryt mit Schwefelsäure

gefällt, und ohne zu filtriren die überschüssige Schwefelsäure durch kaustisches Ammoniak übersättigt und nun durch Ammonium-Sulfhydrat das Zinkoxyd ausgeschieden. Der Niederschlag, aus Zinksulfurat und Barytsulfat bestehend, wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt, filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Kali vermischt, das Ganze zur Trockne eingekocht, der Rückstand mit Wasser übergossen und das gefällte ½ kohlensaure Zinkoxyd nach dem Auswaschen getrocknet und geglüht; ich erhielt 1,812 Gran oder 9,060 Procent Zinkoxyd.

Der Gehalt an Ammoniak und Wasser wurde auf dieselbe Weise ausgemittelt, wie bei der ersten Analyse. Die Resultate der letztern sind mithin folgende:

10,340	Eisenoxydul
9,060	Zinkoxyd
8,070	Ammoniak
39,920	Schwefelsäure
32,610	Wasser.

Man sieht also, dafs die Differenz zu unbedeutend ist, um die erste Analyse als unrichtig anzusehen. Was die kleine Abweichung des Eisenoxyduls und Zinkoxyds anlangt, so ist diese wohl als unvermeidlich durch die vielfältige Behandlung, welche die Methode von Fuchs erfordert, herbeigeführt worden, im Ganzen jedoch zu unbedeutend, um Berücksichtigung zu verdienen.

Im Mittel geben die beiden auf verschiedene Weise ausgeführten Analysen in Procenten:

10,352	Eisenoxydul
9,105	Zinkoxyd
8,121	Ammoniak
40,027	Schwefelsäure
32,395	Wasser

welches am nächsten kömmt:

1	M. G.	Eisenoxydul	=	8,674
1	»	Zinkoxyd	=	9,940
2	»	Ammoniak	=	8,476
4	»	Schwefelsäure	=	39,600
15	»	Wasser	=	33,310

Was nun die Abweichung der Resultate der unmittelbaren Analyse von der theoretischen Forderung betrifft, so mag sie einerseits darin ihren Grund haben, daſs bei den complicirteren Verbindungen, die wie die beschriebene zu den Verbindungen der vierten Ordnung gehören, nicht mehr die strenge Gesetzmäſsigkeit herrscht, wie in den Verbindungen des ersten, zweiten und dritten Grades; anderseits kann aber auch die Abweichung theilweise daher rühren, daſs der zur Darstellung des Salzes benutzte Zinkvitriol eine geringe Menge Eisenoxydul enthielt, welches nach den Gesetzen des Isomorphismus die Stelle eines äquivalenten Theils Zinkoxyds vertritt, während die Quantität der Schwefelsäure die nämliche bleibt. Endlich, und dieses ist unstreitig die Hauptursache des Unterschiedes, ist es sehr wahrscheinlich, daſs bei der geringen Menge von Eisen, welche das Salz enthält, schon bei der Bildung desselben eine Oxydation vor sich gegangen ist, wofür sehr deutlich die grüne Farbe spricht, während es eigentlich gleich dem Eisenvitriol nach den Untersuchungen des Herrn v. Bonsdorff eine blaue Farbe besitzen muſs. Durch eine solche Oxydation muſste nothwendig die berechnete Menge des Eisenoxyduls vergröſsert, die der übrigen Bestandtheile aber vermindert werden.

Stimmt nun aber auch die Analyse mit der gegebenen theoretischen Zusammensetzung nicht so streng überein, wie bei den schon erwähnten Salzen dieser Art, so geht doch daraus zur Genüge hervor, daſs diejenigen doppelten Doppelsalze, welche wie die beiden zuletzt beschriebenen zusammengesetzt sind jederzeit 15 M. G. Wasser in ihrer Verbindung aufnehmen.

Verfahren, um unwägbare Mengen von Schwefel nachzuweisen;

von *P. H. Boutigny.*

Mit welch grofser Sorgfalt man auch in den Werken von Berzelius, Rose, Orfila etc. etc. die Eigenschaften des Schwefels aufgezählt findet, so gibt doch keins derselben eine genaue Methode an, um das Vorhandenseyn selbst der kleinsten Mengen von Schwefel zu bestimmen. Sehen wir, wodurch der Verfasser veranlafst wurde, diese Lücke auszufüllen.

Bei Gelegenheit eines Brandes fand man in weniger Entfernung von der Brandstätte ein Stück grauen Papieres mit etwas anhängendem Schwefel. Um weniges davon entfernt entdeckte man einen alten Holzschuh, dessen Inneres hie und da angebrannt war; und bei einem Menschen, der als Stifter des Brandes verdächtigt war, traf man ein zweites Stück von grauem Papier an, welches die gröfste Aehnlichkeit mit dem ersten hatte, und aufserdem noch einen irdenen Topf, der geschmolzenen Schwefel enthielt.

Die gerichtliche Aufgabe war nun unter andern nachzuweisen, ob ein brauner Anflug, den man auf dem Boden des Holzschuhes fand, von Schwefel herrührte; eine Frage, die den Verf. in einige Verlegenheit brachte. Denn im Falle er den angeblichen Schwefel in einer Glasröhre verbrannte, an deren anderm Ende ein Streifchen Fernambukpapier angebracht war, so verschwand dadurch das Beweismittel, und man war blos auf das Zeugnifs des Untersuchers beschränkt. Ueberdies konnte bei diesem Versuch die Menge des Schwefels vielleicht nicht einmal hinlänglich seyn, um das Papier zu entfärben und den Geruch nach schwefliger Säure erkennen

zu geben. Auch die holzigen Theile, die der Substanz beigemischt waren, vermehrten die Schwierigkeit.

Das Verfahren, den Schwefel mittelst Salpetersäure zu Schwefelsäure zu oxydiren, wurde aufgegeben und dafür von Hrn. Boutigny folgender Weg eingeschlagen.

Der sorgfältig abgenommene Ueberzug wurde in einem Agathmörser mit 2 Gran reinem Salpeter gerieben und gemischt und dann in ein rothglühendes Porcellantiegelchen getragen. Es erfolgte eine Verpuffung, und nach dem Erkalten wurde die salzige Materie in kaltem Wasser gelöst. Zu dieser Auflösung wurde ein Tropfen Chlorbaryumlösung gefügt, wodurch die Flüssigkeit nicht im Geringsten getrübt wurde. Dies überzeugte, daſs das Untersuchte keinen Schwefel enthielt.

Der gröſseren Gewiſsheit halber wurde nun derselbe Versuch mit dem 20sten Theil eines Grans Schwefel wiederholt, und ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erhalten, welcher in Salpetersäure unlöslich war. Derselbe wurde aufgenommen, mit etwas Natron gemengt und mit Kohle geglüht reducirt. Das dadurch Erhaltene wurde auf einem Silberbleche befeuchtet. Es entwickelte sich ein leicht zu erkennender Geruch von Schwefelwasserstoffgas, und auf dem Silber blieb ein augenfälliger schwarzer Fleck.

Dieses Verfahren ist einfach, leicht, und geeignet selbst die kleinsten Mengen Schwefel nachzuweisen.

(Journal de Chimie médicale, Janvier 1835. p. 6.)



Analyse einer Schwefelquelle, Pirenta di Calliano genannt (Piemont);

von *A. Giordano*, Apotheker und Chemiker.

Das Wasser von Calliano, welches der an Mineralquellen so reiche Montferrat zu Tage fördert, ist hell und durchsichtig; es besitzt einen starken Schwefelwasserstoffgeruch; sein Geschmack ist süfslich und leicht salzig; in dem Munde hinterläfst es einen Geschmack nach faulen Eiern; der Luft ausgesetzt, besonders aber beim Kochen trübt es sich und setzt einen schmutzig-weifsen Niederschlag ab. Seine Temperatur, die an der Quelle am 15. Juni 1834 um 6 Uhr Morgens beobachtet wurde, war 12°,5 Réaum., während die Luft 18° anzeigte; sein spec. Gewicht verhält sich zum destillirten Wasser wie 322 : 314.

Lackmuspapier wird von dem Wasser leicht geröthet, und nimmt nach einigen Stunden an der freien Luft seine Farbe wieder an. Lackmustinctur damit vermischt färbt sich hell rosenroth; mit gekochtem Wasser erfolgt diese Wirkung nicht.

Kalkwasser bringt darin einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Kalk hervor; in gekochtem Wasser zeigt sich nichts.

Ein polirtes Silberblech einige Stunden mit dem Wasser in Berührung gelassen schwärzte sich.

Essigsaures Blei bewirkte darin einen schwarzen Niederschlag.

Barytwasser und Chlorbaryum gaben einen reichlichen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silber lieferte einen reichlichen, im frischen Wasser schwärzlichen, im gekochten weifsen Niederschlag,

welcher von Ammoniak und Salpetersäure grofsentheils wieder aufgelöst wurde.

Kleesäure und kleesaures Ammoniak erzeugten sowohl in gekochtem als in natürlichem Wasser einen weifsen Niederschlag.

Phosphorsaures Ammoniak reichlichen weifsen Niederschlag.

Neutrales kohlensaures Kali in das gekochte und filtrirte Wasser gebracht gab einen starken Niederschlag, der mit verdünnter Salpetersäure aufbrauste.

Mit Ammoniak einen leicht gelblichen Niederschlag.

Fernambuktinctur nahm eine dunkelrosa Farbe an.

Auf Blausäure erfolgte keine merkliche Wirkung.

Galläpfeltinctur brachte erst nach 24 Stunden eine sehr merkliche Veränderung hervor.

Cyaneisenkalium nichts; wurde jedoch die Säure gesättigt, so erschien eine schöne dunkel-grasgrüne Färbung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gab in gekochtem Wasser einen weifsen, in natürlichem einen schwarzen Niederschlag.

Mit Aetzkali und doppelt kohlensaurem Natron weifse Niederschläge.

Ein Theil dieses Wassers wurde mit reinem Kali versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte; die Flüssigkeit wurde hierauf filtrirt und bei gelinder Wärme bis zur Trockne verdampft; das Erhaltene brachte nun, auf glühende Kohlen geworfen, an verschiedenen Orten eine deutliche Verpuffung hervor.

Weder Chlor, noch schwefliche und Schwefelsäure, noch Salpetersäure, Alkohol, noch Stärkmehl brachten eine Veränderung in dem kalten oder heifsen Wasser hervor.

Die Quelle von Calliano enthält demnach:

1) Schwefelwasserstoffgas }
2) Kohlensäuregas } in freiem Zustande,

3) Sulfate,
4) Hydrochlorate,
5) Carbonate,
6) Magnesia,
7) Kalk,
8) Alaunerde,
9) Eisen,
10) Salpeter.

Ohne den Weg zu beschreiben, den Herr Giordano einschlug, um die verschiedenen Bestandtheile des Mineralwassers quantitativ zu bestimmen, folgt hier sein Resultat.

Fünf Pfund des Wassers von Calliano enthalten:

1)	Schwefelwasserstoffgas	13 Cubikzoll
2)	Kohlensäuregas	10,25
3)	Stickgas	10,60
4)	Kohlensauren Kalk	26,00 Gran
5)	Doppelt kohlensaure Magnesia	16,00
6)	Schwefelsauren Kalk	69,00
7)	Schwefelsaure Alaunerde	4,00
8)	Schwefelsaure Magnesia	6,00
9)	Salzsaure Magnesia	11,05
10)	Salzsaures Eisen	4,19
11)	Salpetersaures Kali	12,06
12)	Kieselerde	6,00
13)	Eine Spur organischer Substanz	
	Zusammen	155,00 Gran.

(Journal de Chimie médicale, Janvier 1835. p. 24.)

Ueber die Anwesenheit des Stärkmehls in einer gekeimten Gerste, die über 3000 Jahre gelegen hatte;

von Hrn. *Julia Fontanelle.*

In der Citadelle von Metz wurde 1817 ein Kornmagazin entdeckt, welches 1523 angelegt worden war, und obgleich die Frucht ein Alter von 294 Jahren erlangt hatte, liefs sich doch ein ganz gutes Brod aus derselben backen. Eben so findet man zuweilen noch in Dörfern, die 1526 von den Türken zerstört wurden, Vorräthe von ganz gut erhaltenem Korn.

Unter den Antiquitäten, die Herr Passalakqua aus den Ruinen von Theben mitbrachte, und deren Ursprung man über 3000 Jahre hinaussetzen darf, befanden sich unter andern auch verschiedene Fruchtarten. Eine Untersuchung derselben ergab, dafs das Korn schwach sauer geworden war, seinen Kleber verloren, sein Stärkmehl jedoch vollständig erhalten hatte.

Zwischen den Beinen einer Mumie zog man bei deren Entwickelung ein kleines, festes, braunes Brod hervor, welches eine Menge gekeimter und leicht gerösteter Gerstenkörner enthielt. Auch diese Gerste, die gewifs schon über 30 Jahrhunderte im Grabe gelegen hatte, enthielt keinen Kleber, theilte einem Decocte die Eigenschaft mit, Lackmus zu röthen, und bewies durch die intensiv blaue Färbung, die sie mit Iod annahm, dafs sich das Stärkmehl vollkommen erhalten hatte.

Bei der Zerstörung eines Hauses in Paris entdeckte man in einer verschütteten Grube einen Vorrath von Korn, welches schwarz war, wie verkohlt. Es hatte sowohl Kleber als Stärkmehl verloren und bestand gröfstentheils aus Humus-

säure. Nach der Ansicht des Herrn **Raspail** ist bei Ausschlufs des Lichts an der Luft unter dem Einflufs der Feuchtigkeit mit diesem Korn eine ähnliche Umwandlung vor sich gegangen, wie dies in dem Innern der Erde mit dem Torf und der Braunkohle geschieht.

(Journal de Chimie médicale, Février 1834.)

Untersuchungen über die bleichenden Chlorverbindungen;

von *A. J. Balard.*

(Fortsetzung der im vorigen Heft S. 186 abgebrochenen Abhandlung.)

Von den unterchlorigsauren Salzen.

Die unterchlorige Säure, welche sich, wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, nur schwierig aus den bleichenden Verbindungen des Chlors abscheiden läfst, besitzt die nämlichen Eigenschaften, wie die durch Einwirkung des Chlors auf rothes Quecksilberoxyd erhaltene. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs die bleichenden Chlorverbindungen neben Chlorüren unterchlorigsaure Salze enthalten. Da aber möglicher Weise die daraus abgeschiedene unterchlorige Säure, anstatt fertig gebildet darin enthalten zu seyn, auch nur ein Product ihrer Zersetzung seyn konnte, erschien es angemessen die allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen dieser Säure mit den Basen genau zu studiren, um zu erfahren, ob sie dieselben sind wie die der bleichenden Chlorverbindungen.

Man kann die reinen unterchlorigsauren Salze auf zweierlei Weise erhalten: entweder direct oder durch doppelte Zersetzung.

Concentrirte unterchlorige Säure verbindet sich mit starken Basen, seyen sie fest oder aufgelöst, unter starker Erhitzung,

welche, wenn sie zu heftig eintritt, das unterchlorigsaure Salz in chlorsaures Salz und Chlormetall zerfallen macht. Dies geschieht um so schneller, wenn die Säure im Ueberschuſs vorhanden ist, während ein Ueberschuſs an Base die Zersetzung verhindert. Man muſs daher die Säure zum Alkali gieſsen und das Gefäſs nach jedem neuen Zusatz abkühlen. Mit Beobachtung dieser Vorsichtsmaſsregel kann man concentrirte Auflösungen von Kali und Säure mit einander mischen, ohne daſs sich chlorsaures Kali abscheidet. Findet bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaſsregeln Zersetzung statt, so entwickelt sich dabei, wenn die Basis im Ueberschuſs war, Sauerstoffgas, und wenn die Säure vorherrschte, neben jenem auch Chlorgas. Diese Erscheinungen sind leicht erklärlich, denn nach Hrn. Morin geben die bleichenden Chlorverbindungen bei ihrer Verwandlung in chlorsaure Salze einen Theil ihres Sauerstoffs ab; und oben wurde gezeigt, daſs bei der Einwirkung der chlorigen Säure auf Chlormetalle unter andern Zersetzungsproducten auch Chlorgas auftritt.

Aus unterchlorigsaurem Baryt und Kalk kann man durch doppelte Zersetzung andere unterchlorigsaure Salze darstellen. Durch directes Sättigen lassen sich mit Kali, Natron, Lithion, Strontian, Baryt, Kalk und Magnesia unterchlorigsaure Salze erhalten. Nach den Beobachtungen des Hrn. Grouvelle absorbiren auch das Eisenoxyd, Kupferoxyd und Zinkoxyd Chlorgas unter Bildung bleichender Verbindungen, welche durch Einwirkung von Wärme oder Eintrocknen in Chlor und Oxyde zerfallen; man suchte demnach die Salze dieser Basen darzustellen. Das Eisenoxyd verband sich weder direct mit der Säure, noch konnte ein Salz durch Zersetzung des unterchlorigsauren Kalks mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhalten werden; es schlug sich jedesmal neben Gyps alles Eisenoxyd nieder, während die Flüssigkeit freie Säure enthielt. Brachte man Chlorgas mit Eisenoxydhydrat zusammen,

so wurde zwar, wie es Herr Grouvelle angab, eine bleichende Flüssigkeit erhalten, allein beim Verdampfen derselben setzte sich das Eisenoxyd wieder ab, während neben Chlor sich auch chlorige Säure verflüchtigte. Es scheint demnach, dafs sich bei der Einwirkung des Eisenoxyds auf das Chlor gleichzeitig Eisenchlorid und chlorige Säure gebildet hatten, welche in der verdünnten Flüssigkeit wohl neben einander existiren konnten. Beim Erwärmen aber wirkten sie auf einander, so dafs sich Eisenoxyd und Chlor bildeten, während ein Theil der chlorigen Säure sich der Einwirkung durch ihre Flüchtigkeit entzog.

Bei Anwendung von Kupferoxyd oder Zink sind die Erscheinungen etwas anders. Ihre schwefelsauren Salze verhalten sich zwar gegen unterchlorigsauren Kalk wie das Eisen unter denselben Umständen, allein die Hydrate ihrer Oxyde lösen sich zum Theil in freier chloriger Säure zu einer bleichenden Flüssigkeit auf. Da dies der Fall ist und die schwefelsauren Salze des Kupfers und Zinks durch chlorigsauren Kalk zerlegt werden, so ist es wahrscheinlich, dafs sich im letzteren Fall die chlorige Säure nicht im gänzlich freien Zustande befindet, sondern vielleicht mit einigen Oxyden, z. B. dem Kalk, saure Salze bildet, welche beim Verdampfen in neutrale Salze und unterchlorige Säure zerfallen. — Man kann die unterchlorigsauren Salze des Kupfers und Zinks mit Chlorüren gemischt erhalten, wenn man, wie Hr. Grouvelle fand, die in Wasser vertheilten Hydrate ihrer Oxyde mit Chlor behandelt. Das Gas wird schnell absorbirt. Beim Destilliren der Flüssigkeit schlägt sich aus derselben Chlorkupfer-Kupferoxyd oder Chlorzink-Zinkoxyd (ersteres schön grün, letzteres weifs perlmutterglänzend) nieder und die Flüssigkeit behält Chlormetall aufgelöst. Ein Theil der unterchlorigen Säure verdichtet sich.

Die unterchlorigsauren Salze der starken Basen besitzen

denselben Geruch und dieselbe Farbe wie deren entsprechende bleichende Verbindungen mit Chlor, und lassen sich ihren äufsern Eigenschaften nach nicht von denselben unterscheiden. Sie sind äufserst leicht zersetzbar, so dafs eine geringe Temperaturerhöhung, der Einflufs des Sonnenlichts und oft selbst des reflectirten Lichts hinreicht, sie in Chlorüre und chlorsaure Salze zerfallen zu machen. Gewöhnlich entwickelt sich dabei Sauerstoff, allein unter manchen Umständen geschieht es nicht. Hr. **Balard** will dieselben näher untersuchen, da er die genaue Kenntnifs derselben für die Fabrikation des chlorsauren Kali's von Wichtigkeit hält, von welchem man, wenn die Verwandlung ohne Sauerstoffentweichen stattfände, 3mal so viel als es gewöhnlich geschieht erhalten müfste.

Die Gegenwart eines Ueberschusses an Base kann die Zersetzung der unterchlorigsauren Salze verhindern, allein nur starke Basen. Zink und Magnesia sind zu schwach, denn ihre Salze zersetzen sich auch bei Gegenwart freien Oxyds in kurzer Zeit, wenn man sie im luftleeren Raum zu trocknen versucht. Die Salze des Kali's, Natrons, Kalks, Baryts und Strontians hingegen lassen sich im luftleeren Raum oder selbst durch Destillation bei niedriger Temperatur unzersetzt trocken erhalten, wenn ein Ueberschufs an Base zugegen ist.

Die unterchlorigsauren Salze werden sehr leicht von Säuren zersetzt. Die unterchlorige Säure wird selbst durch einen Strom Kohlensäure abgeschieden, obgleich umgekehrt die unterchlorige Säure auch die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Man könnte sich der trockenen reinen unterchlorigsauren Salze zur Darstellung der unterchlorigen Säure bedienen, wenn es nicht so schwierig wäre, dieselben unzersetzt trocken zu erhalten. Es ist demnach immer besser, sich zur Darstellung reiner chlorfreier Säure der früher angegebenen Methoden zu bedienen.

Wie die bleichenden Chlorverbindungen Schwefel, Iod,

Phosphor und Arsenik in Schwefelsäure, Iodsäure etc. verwandeln, geschieht es auch bei Anwendung der unterchlorigsauren Salze. Eben so verhalten sich die unterchlorigsauren Salze gegen die Metalle, wie die bleichenden Chlorverbindungen. Gold und Platin werden nicht verändert, Silber wird unter Sauerstoffgasentwickelung in Chlorsilber verwandelt. Das Eisen oxydirt sich schnell, und Zinn und Kupfer werden unter Entwickelung von Chlor und Sauerstoffgas in Oxyde, verbunden mit Chlormetallen, verwandelt. Frisch niedergeschlagene Schwefelmetalle werden von den unterchlorigsauren Salzen unmittelbar wie von der freien unterchlorigen Säure in schwefelsaure Salze verwandelt; man könnte die Auflösung dieser Salze demnach wohl eben so gut wie das oxydirte Wasser zur Wiederherstellung alter Gemälde benutzen, welche durch Verwandlung der Bleifarben in Schwefelblei schwarz wurden.

Die niedrigeren Oxydationsstufen werden durch die unterchlorigsauren Salze meistens in höhere verwandelt, und gleich den bleichenden Chlorverbindungen verhalten sich die unterchlorigsauren Salze auch gegen organische Materien, die Farben werden gebleicht, und ihre Einwirkung auf die Holzfaser ist so energisch, daſs dabei oft Wärme frei wird, welche manchmal bis zur Entzündung geht. Bringt man Papier mit der Lösung in einem verschlossenen Gefäſse zusammen, so entwickelt sich fast nur Sauerstoffgas und wenig Kohlensäure, nimmt man aber gröſsere Quantitäten, so entzündet sich das Papier und man erhält jetzt nur Kohlensäure.

Aus den aufgezählten Thatsachen scheint zur Genüge hervorzugehen:

1) daſs die unterchlorigsauren Salze zum groſsen Theil die Eigenschaften der freien unterchlorigen Säure besitzen;
2) daſs diese Eigenschaften mit denen der bleichenden Chlorverbindungen identisch sind, welche letztere man

nun als Gemenge von 1 At. Chlormetall mit 1 At. unterchlorigsauren Salzes betrachten mufs;

3) dafs endlich die Gegenwart des Chlormetalls in den bleichenden Verbindungen die Eigenschaften des unterchlorigsauren Salzes selbst nicht verändert.

Ueber die Art, wie diese Verbindungen bleichen und Gerüche zerstörend wirken, kann man sich nach den aufgezählten Thatsachen leicht Rechnung ablegen. Versetzt man sie mit einer Säure, so entwickelt sich Chlorgas, welches nur auf eine bis jetzt noch nicht genügend erklärte Weise, am wahrscheinlichsten aber durch Oxydation vermittelst des aus Wasser entbundenen Sauerstoffs wirkt. Bleichen sie ohne Zusatz einer Säure, so geschieht es einzig und allein vermöge des Sauerstoffs der Säure und der Basis des unterchlorigsauren Salzes, welches sich dadurch in Chlormetall verwandelt.

Aus der Analogie des Chlors mit dem Brom liefs sich schliefsen, dafs es auch eine der unterchlorigen Säure entsprechende Sauerstoffsäure des Broms geben werde, und in der That glückte es, dieselbe auf ähnliche Weise wie die unterchlorige Säure zu erhalten. Herr Balard verspricht seiner Zeit das Nähere mitzutheilen, wenn die zur genauen Kenntnifs dieser Säure nöthigen Untersuchungen beendigt seyn werden.

(Annales de chimie et de physique Bd. 57. S. 225.)

Versuche über Stärkmehl und Stärkmehlzucker;

von *C. Brunner.*

Seit vielen Jahren wird die Entdeckung Kirchhoff's, dafs das Stärkmehl durch Behandlung mit verdünnten Säuren

sich in Zucker verwandeln lasse, technisch benutzt. Dennoch besitzt die Wissenschaft keine genügende Erklärung dieser merkwürdigen Umänderung. Mehrere Chemiker haben zwar, besonders zu der Zeit da diese Erfahrung neu war, Versuche angestellt, um hierüber Aufschlufs zu erhalten; allein es boten sich dabei Schwierigkeiten dar, welche bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft nicht leicht überwunden werden konnten. Man fand hier bald, dafs weder Gas aus der Atmosphäre aufgenommen, noch welches entwickelt, so wie auch, dafs die angewandte Säure nicht zerstört werde, und zog daraus den Schlufs, dafs die Umänderung auf gegenseitigem Austausch oder Umsetzung der Bestandtheile des Stärkmehls und des Wassers beruhen müsse. Allein um diese genau zu kennen, war es erforderlich, sowohl die Menge des aus einer gegebenen Quantität Stärkmehls entstehenden Zuckers, als die Zusammensetzung beider zu bestimmen. Saussure, welcher diese Untersuchung anstellte, schlofs aus seinen Beobachtungen, dafs das Stärkmehl hiebei eine gewisse Menge Wassers aufnehme. Er hatte gefunden, dafs dasselbe bei dieser Umwandlung ungefähr 10 Procent an Gewicht zunehme, welche Zunahme er den von demselben aufgenommenen Wasserbestandtheilen zuschrieb.

Berechnet man indessen die in Saussure's Versuchen aufgefundenen Mengenbestimmungen, so findet man, dafs seine Erklärung mit den Versuchen nicht übereinstimmt; denn wenn auch die Menge von Sauerstoff und Wasserstoff, welche das Stärkmehl aufnimmt, dem relativen Verhältnisse der Wasserelemente nahe kommt, so ergibt sich dagegen, bei der Vergleichung der Analyse von 100 Theilen Stärkmehl mit derjenigen der daraus entstehenden Menge von Zucker, ein Mangel von 4,32 Kohlenstoff. Es mufs daher entweder die Analyse oder der aus ihr gezogene Schlufs unrichtig seyn.

Diese Erklärung Saussure's ist gleichwohl seither in

fast alle chemischen Lehrbücher, obgleich in die neuesten, von Thénard, Berzelius u. a. mit einigem Zweifel, aufgenommen worden.

Vor einiger Zeit wurde diese Theorie von Couverchel bestritten, welcher gefunden haben will, daſs die Menge des entstehenden Zuckers immer geringer sey, als diejenige des angewandten Stärkmehls. Er ersetzte daher die Erklärung, welche Saussure gegeben hatte, welche er von der durch Röstung bewirkten Verwandlung des Stärkmehls in Gummi ableitete. Da nämlich, so lautet seine Theorie, das Gummi ein zwischen dem Stärkmehl und dem Zucker in der Mitte stehendes Product sey, und, nach seinen Versuchen, durch das Rösten des Stärkmehls aus diesem durch Entfernung von Wasserbestandtheilen entstehe; bei der Zuckerbildung nach Kirchhoff's Methode ebenfalls zuerst Gummi gebildet werde, und erst aus diesem durch länger fortgesetzte Einwirkung der Zucker, so sey wahrscheinlich diese letztere Veränderung als eine weitere Fortsetzung des Gummibildungsprocesses anzusehen. Zur Unterstützung dieser Erklärung führt er die von Thomson angegebene Analyse des Stärkmehls und des Zuckers an; begeht aber dabei den nicht geringen Verstoſs, die Zusammensetzung des Rohrzuckers zu nehmen, welche freilich zu seiner Theorie besser paſst.

Aehnliche Ansichten hat Kölle ausgesprochen. Er erklärt die Verwandlung des Stärkmehls in Zucker für einen Verkohlungsproceſs.

Auch Guérin will beobachtet haben, daſs die Menge des Stärkzuckers immer geringer sey, als diejenige des dazu angewandten Stärkmehls, und schreibt den Irrthum Saussure's einem in dem analysirten Stärkzucker befindlichen Wassergehalte zu. Wie er die Menge des wasserfreien Stärkzuckers bei seinen Versuchen bestimmte, ist nicht angegeben.

In den neuesten Zeiten sind mehrere Untersuchungen über

die Natur des Stärkmehls und seine mannigfaltigen Umbildungen angestellt worden. Nachdem Raspail gezeigt hatte, dafs sich dasselbe unter dem Mikroskop als ein zusammengesetzter Organismus darstelle, und Guibourt gelehrt hatte, durch Reiben die von Raspail beobachteten Bläschen zu zerreifsen, und nachher durch kaltes Wasser die darin enthaltene Substanz aufzulösen, hat man auch wirklich verschiedene Producte daraus erhalten. Es wäre zu weitläuftig hier alle die, besonders von französischen Chemikern, hierüber gelieferten Angaben, die denn doch noch zum Theil näherer Untersuchung bedürfen, durchzugehen. Ich erwähne nur noch im besonderen der Arbeit von Biot und Persoz. Diese Naturforscher untersuchten das optische Verhalten der dem Zuckerbildungsprocefs unterworfenen Stärkmehlauflösung in den verschiedenen Epochen der Operation. Sie fanden, dafs dieselbe, sobald sie eine dünnflüssige Consistenz annimmt, und nun statt Stärkmehl Gummi enthält, eine Rotation der Polarisationsebene nach der Rechten des Beobachters zeige. Von diesem Umstande leiteten sie für dieses Gummi die Benennung *Dextrin* ab. Bei dem Uebergange desselben in den eigentlichen Stärkzucker im ferneren Verlauf der Operation fanden sie, dafs diese Eigenschaft wieder abnehme. Eine Erklärung des chemischen Theiles dieses Umbildungsprocesses gaben sie jedoch nicht.

Aus allen diesen Arbeiten scheint mir hervorzugehen, dafs sowohl die Bildung, als die Zusammensetzung des Stärkzuckers noch nicht gehörig beleuchtet sey, und sowohl in practischer, als in theoretischer Rücksicht verdiene näher untersucht zu werden. Auf der einen Seite stehen einander die Ansichten Saussure's und Couverchel's geradezu entgegen, andererseits konnte man möglicherweise an eine isomerische Beschaffenheit dieses Products mit dem Rohrzucker oder auch mit dem Stärkmehl denken, obgleich auch

wieder aus anderen Gründen zu erwarten war, daſs die Zusammensetzung desselben sich durch ein einfacheres Atomverhältniſs werde ausdrücken lassen, als diejenige des Rohrzuckers. Vielleicht sind die nun mitzutheilenden Versuche geeignet auf diese Fragen einiges Licht zu verbreiten.

Der sicherste Weg, zu einem bestimmten Resultate zu gelangen, schien mir zunächst der von Saussure eingeschlagene zu seyn. Es ist nämlich klar, daſs durch die Uebereinstimmung der Analysen des Stärkmehls und des Stärkzuckers, mit Berechnung der aus einer gegebenen Menge des ersteren erhaltenen Quantität des letzteren, die Veränderung auf zwei verschiedenen Wegen beleuchtet werden kann, die einander zur Bestätigung dienen müssen.

Obgleich die Zusammensetzung des Stärkmehls bereits öfter untersucht worden, so hielt ich es doch nicht für überflüssig diese Untersuchung zu wiederholen, zumal die bereits bekannten Angaben nicht übereinstimmen. Folgendes ist die Zusammenstellung derselben:

	Gay-Luss. u. Thénard.	Saussure.	Berzelius.	Prout.	Marcet.	Ure.	Guérin.
K.	43,55	45,39	44,250	42,8	42,7	38,55	43,91
W.	6,77	5,90	6,674	57,2	6,6	6,13	6,12
S.	49,68	48,31	49,076		49,7	55,32	49,97
St.		0,40					

Die Ursache der Abweichung dieser Angaben mag wohl zum Theil auf der wirklichen Verschiedenheit der angewandten Proben, wahrscheinlich doch noch mehr in der Verschiedenheit der Methoden begründet seyn. Auf jeden Fall wird aber in Rücksicht auf die Verwandlung in Stärkzucker nur eine Analyse der hiezu zu verwendenden Sorte in Betrachtung gezogen werden können.

Analysen von Stärkzucker besitzen wir, so viel ich weiſs,

nur zwei. Saussure bestimmte seine Zusammensetzung, bei 12° C. getrocknet, zu:

K. 37,29
W. 6,84
S. 55,87.

Den Traubenzucker, bei 100° C. getrocknet, fand er zusammengesetzt aus:

K. 36,71
W. 6,78
S. 56,51.

Prout analysirte Stärkzucker, welcher während mehreren Tagen neben Schwefelsäure unter einem Recipienten gelegen hatte. Er fand denselben zusammengesetzt aus:

Kohle 36,2
Wasser 63,8.

Er erklärt ihn geradezu für identisch mit dem Honigzucker, Traubenzucker und Harnruhrzucker. Bei 100° verliere er schnell 3 Proc. Wasser, und nach 30 Stunden, dieser Temperatur ausgesetzt, über 10 Proc., wobei jedoch schon Zersetzung eintrete.

Ich wiederholte nun zuerst die Analyse des Stärkmehls. Es diente hiezu, wie zu allen späteren Operationen, sorgfältig bereitetes und vollkommen weifses Kartoffelstärkmehl, welches zum Ueberflusse noch mit kalihaltigem, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen worden war. Es wurde auf einem geheizten Stubenofen neben Schwefelsäure so lange getrocknet, bis das dasselbe enthaltende Schälchen, kalt gewogen, keine Abnahme mehr zeigte. Alsdann mengte ich die zu einem Versuche erforderliche Menge, so nahe als möglich bei 0,2 Grm., mit ungefähr 10 Grm. Quarzpulver, und verbrannte sie in einem Strome von Sauerstoffgas, wozu ich mich der vor einiger Zeit beschriebenen Methode bediente. Da die Erfahrung mich bei ihrer Anwendung einige Verbesserungen

gelehrt hat, so will ich dieselben, mit Hinweisung auf jene frühere Beschreibung *), hier mittheilen.

1) Ich finde es sehr vortheilhaft zur Verbrennung etwas weite Glasröhren anzuwenden. Ein innerer Durchmesser von 4 Pariser Linien scheint am besten zu entsprechen. Dadurch wird der Vortheil erlangt, dafs das Gemenge von Quarz und der zu verbrennenden Substanz weniger gehäuft und dem durchströmenden Sauerstoffgas leichter zugänglich ist. Als Verhältnifs der anzuwendenden Menge von Quarz ist in den meisten Fällen auf 0,2 der zu analysirenden Substanz 6 bis 10 Grm. das schicklichste. Dieses richtet sich jedoch nach der Natur der Substanz, und mufs für jede durch einen vorläufigen Versuch bestimmt werden.

2) Zur Bestimmung der Kohlensäure hatte ich früherhin die von Berzelius angegebene Methode benutzt. Die Besorgnifs, dafs durch das überschüssig durchströmende Sauerstoffgas Wasser weggeführt werden möchte, hielt mich ab Liebig's Absorbtionsgefäfs anzuwenden. Seither habe ich jedoch dasselbe so eingerichtet, dafs dieses Hindernifs vollkommen gehoben ist, und bediene mich desselben mit vielem Vortheile. Der untere Theil desselben, ganz von der Gestalt wie sie Liebig angab, enthält concentrirte Aetzkalilauge, eine perpenticuläre Röhre am vordern Ende desselben ist mit Aetzkalistückchen angefüllt, welche durch eine Verengerung vor dem Herunterfallen gesichert sind. Das mit Chlorcalcium angefüllte Röhrchen erweitert sich am hintern Ende, welches den Schnabel der Verbrennungsröhre aufnimmt, in eine kleine Kugel. Durch langsames Hindurchleiten eines Volumens atmosphär. Luft, welches der zu einem Verbrennungsversuche erforderlichen Sauerstoffgasmenge gleich war, überzeugte ich mich, dafs der

*) Poggendorff's Annalen Bd. XXVI. S. 497.

genau tarirte Apparat nicht die geringste Gewichtsveränderung erlitt. *)

3) Die Verbrennungsröhre kann, wenn sie von gutem (Kali-) Glase ist, oft zu vielen Versuchen dienen, indem man jedesmal vorn einen neuen Schnabel anschmelzt. Nur hüte man sich, sie durch Reiben mit einem Drathe von etwa anhängendem Quarzpulver zu reinigen, indem dadurch in dem Glase kleine Risse entstehen, die bei nachherigem Erhitzen das Zerreifsen desselben zur Folge haben. Am besten reinigt man sie durch bloſses Ausspülen mit Wasser, oder, wenn man eine Bleioxydverbindung angewendet hatte, mit Kalilauge. Erst wenn aller Quarz herausgeschafft ist, welches gewöhnlich ganz leicht geschieht, kann sie mit einem umwickelten Drathe ausgewischt werden.

Ich kehre nun zu der Analyse des Stärkmehls zurück. Die Resultate dreier Versuche waren folgende:

---

*) Die Verbesserungen, welche Herr Brunner an seinem Apparate neuerdings angebracht hat, geben uns die Hoffnung, daſs er zuletzt unsern Apparat ausschlieſslich anwenden werde, wenn er sich entschlieſsen könnte, seine Zweckmäſsigkeit auf die Probe zu stellen. Es ist keine Frage, daſs der Apparat des Herrn Brunner, besonders in seiner geschickten Hand, genaue und zuverlässige Resultate zu geben vermag, aber er ist nicht so beschaffen, daſs man ihn empfehlen könnte, denn er eignet sich nur für eine kleine Klasse von organischen Materien und zufällig gerade nur für solche, welche sich mit unserm Apparate leichter und bequemer analysiren lassen. Stickstoffhaltige Materien, solche, welche Chlor enthalten, Flüssigkeiten und fette Substanzen lassen sich nach seiner Methode nicht verbrennen. Wozu dient es aber vielerlei Methoden anzuwenden, wo man mit einer einzigen, welche genauer ist, auskommt. Wir sagen, unsere Methode ist genauer, weil so enorme Differenzen, so wie sie in den Analysen des Hrn. Brunner in der Wasserstoffbestimmung vorkommen, nach unserer Methode *nie* zu befürchten sind.

D. R.

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	44,373	44,672	43,242	44,095
Wasserstoff	6,316	6,360	6,756	6,477
Sauerstoff	49,311	48,968	50,002	49,428 *)

Es wurde nun von dem nämlichen Stärkmehl eine hinlängliche Probe in Zucker verwandelt. 80 Theile desselben im lufttrockenen Zustande gewogen, wurden mit ungefähr 160 Th. Wasser angerührt und in eine kochende Mischung von 160 Th. Wasser und 4 Th. Schwefelsäure langsam eingetragen, so dafs nie ein Coaguliren entstand, sondern die eingetragene Portion sich sogleich klar auflöste. Sogleich nach dem Eintragen wurde eine kleine Probe der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt und von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Sie gab nun, mit Iodkalium und einem Tropfen rauchender Salpetersäure vermischt, deutlich die blaue Färbung, welche dem Stärkmehl durch Einwirkung des Iods zukommt. Nach zwei Stunden lang fortgesetztem Kochen der Mischung in einem Kolben, und der Vorsicht, dafs nur der Boden desselben erhitzt werden konnte, zeigte die Flüssigkeit immer noch, wie anfangs, eine geringe Trübung. Da diese sich nicht zu vermindern schien, so filtrirte ich die Flüssigkeit. Auf dem Filtrum blieb eine sehr geringe Menge einer gallertartigen Masse, welche, nach dem Auswaschen, sich in Kalilauge schwer auflöste; die Auflösung gab, mit Salzsäure gesättigt, bei gelindem Erwärmen einen flockigen Niederschlag, mit Iodkalium und rauchender Salpetersäure versetzt entstand eine deutliche Färbung, wie von Stärkmehl. Die Menge dieser Substanz betrug sehr wenig, und konnte nicht bestimmt werden.

---

*) Die beiden ersten Analysen, denen man ihrer Uebereinstimmung wegen das meiste Zutrauen schenken mufs, stimmen mit der im IX. Band S. 24. dieser Annalen entwickelten Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ vollkommen überein. D. R.

Die filtrirte Hauptflüssigkeit schien kein Stärkmehl mehr zu enthalten. Eine Probe derselben gab, nach der Sättigung mit kohlensaurem Baryt, mit Iodkalium und Salpetersäure versetzt, eine blutrothe Färbung, genau so wie eine Gegenprobe von eigentlichem Stärkgummi. Die Flüssigkeit wurde nun noch sieben Stunden lang anhaltend gekocht unter Ersetzen des verdunstenden Wassers. Jetzt gab eine Probe derselben mit Alhohol keine merkliche Trübung, eine andere mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt, und mit Iodkalium und Salpetersäure vermischt, erhielt dadurch eine weingelbe Färbung, gleich einer eben so behandelten Gegenprobe von Stärkzucker. Die Flüssigkeit wurde nun noch warm mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei sich ein geringer Schaum wie von Pflanzeneiweifs absonderte, der durch das Filtrum zugleich mit dem kohlensauren Baryt aus der Flüssigkeit entfernt wurde. Diese mit Knochenkohle von der schwach weingelben Farbe befreit und zur Syrupconsistenz verdampft, gab nach einigen Tagen körnige Krystalle, und verwandelte sich zuletzt ganz in körnig krystallinischen Zucker.

Um nun die Menge des erhaltenen Zuckers mit derjenigen des verwandten Stärkmehls vergleichen zu können, wiederholte ich diese Bereitung mehrere Male auf die oben beschriebene Art. Das Stärkmehl wurde genau gewogen, und zugleich eine besondere Probe desselben, welche hierauf unter der Luftpumpe vollständig ausgetrocknet wurde, und durch ihre dabei erlittene Gewichtsabnahme die wahre Menge des zur Zuckerbereitung verwandten Stärkmehls im trockenen Zustande berechnen liefs. Die erhaltene Menge des Stärkzuckers wurde dadurch bestimmt, dafs von der erhaltenen krystallisirten Masse eine gewogene Probe in Wasser gelöst und mit Holzkohlenpulver eingetrocknet wurde, wie ich es früher (Poggend. Annalen Bd. XXVI.) beschrieben habe. Hiedurch wurden folgende Resultate erhalten:

100 Stärkmehl gaben 106,82 trockenen Zucker
108,30
106,239
106,711

im Durchschnitt 107,01.

Man könnte sich veranlafst finden, um die Zusammensetzung des Stärkzuckers zu erfahren, aus diesem Ergebnisse und der vorhergegangenen Analyse des Stärkmehls dieselbe durch Berechnung abzuleiten. Dieses setzte jedoch voraus, dafs das Stärkmehl vollkommen frei von Pflanzeneiweifs, und dafs die angewandte Bestimmungsmethode der Menge des erhaltenen Stärkzuckers hinlänglich scharf wäre, um höchstens 1 Proc. Beobachtungsfehler zu geben. Bei öfterer Wiederholung überzeugte ich mich jedoch, dafs dieses sich nicht so verhält, und da bei allen analytischen Methoden jeder Fehler der Analyse auf den Sauerstoff, der nur als Rest bestimmt wird, zurückfällt, so ist der immer mögliche Irrthum viel zu grofs. Es kann daher jenes Ergebnifs über die Menge des producirten Zuckers nur als ein annäherndes und etwa in practischer Rücksicht brauchbares betrachtet werden.

Zur directen Analyse des Stärkzuckers suchte ich zunächst denselben, durch Behandlung in mäfsiger Wärme, in durch Schwefelsäure getrockneter Luft auf einen constanten Grad von Trockenheit zu bringen. Allein mehrere Analysen mit solchergestalt getrockneten Proben angestellt, gaben Resultate, welche zwar bei Anwendung der nämlichen Probe genau zusammenstimmten, bei verschiedenen aber zu sehr von einander abwichen, um einen bestimmten Schlufs zu gestatten. Das Nämliche zeigte sich, als ich Stärkzucker analysirte, dessen Feuchtigkeitsgrad durch Austrocknung mit Kohlenpulver bestimmt worden war.

Ich war bereits Willens diese Untersuchung aufzugeben, als mir die Beobachtung Calloud's einfiel, welcher gefunden

hatte, daſs der Harnzucker mit Kochsalz eine krystallisirbare Verbindung eingeht. Da die meisten neuen Schriftsteller diesen Zucker mit dem Stärkzucker für identisch halten, so versuchte ich diese Verbindung zu erhalten, um daraus sowohl eine procentische Analyse, als ein Atomverhältniſs für den Stärkzucker abzuleiten. Calloud fand dieselbe aus 8,3 Kochsalz und 91,7 Harnzucker bestehend. Aus Traubenzucker erhielt er eine der Form nach ganz ähnliche Verbindung, welche bei der Analyse 30 Kochsalz auf 90 Traubenzucker gab.

Nach einigen Versuchen gelang es mir diese Verbindung zu erhalten. Löst man nämlich in einer mäſsig concentrirten wässerigen Auflösung von Stärkzucker Kochsalz bis zur Sättigung auf, und unterwirft die Auflösung der Verdunstung bei gewöhnlicher oder nur sehr wenig erhöhter Temperatur, so scheidet sich anfangs blos Kochsalz aus. Bei fortgesetztem Abdampfen entstehen auf dem Boden der Schale Krystalle, die sich sowohl durch ihre Gestalt, als durch ihre gröſsere Härte leicht von den Kochsalzkrystallen unterscheiden lassen. Durch Umkrystallisiren erhält man dieselben leicht vollkommen rein und frei von eingemengtem Kochsalz.

Ihre Gestalt ist eine 6seitige Doppelpyramide:

horizontale Axe: Hauptaxe	1 : 1,83
Polkante	126° 16′
Mittelkante	128 40 *).

Sie waren vollkommen farblos, hart, lieſsen sich jedoch leicht zu Pulver reiben. Der Geschmack war ganz derjenige von Zucker mit Kochsalz gemischt. Nachdem sie zerrieben und durch Pressen zwischen Papier von der anhängenden Mutterlauge so gut als möglich befreit waren, verloren sie beim

*) Diese Messung verdanke ich Hrn. Studer. Dieselbe stimmt mit der von Marx (Schweigg. Journ. LII. S. 475) angegebenen sehr nahe zusammen. Marx hatte die Verbindung aus Rosinen bereitet.

Trocknen auf warmem Sande unter der Luftpumpe nur ein Unmerkliches an Gewicht, ohne Zweifel noch anhängende Feuchtigkeit. In Wasser lösten sich die Krystalle desselben leicht auf, dagegen äufserst schwer in Alkohol von 96 Proc.*).

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde dadurch bestimmt, dafs vollkommen getrocknete Proben der fein zerriebenen Krystalle von 1 bis 2 Grm. auf einem Platinschälchen über der Weingeistlampe verbrannt wurden. Die erhaltene Kohle mit Wasser ausgezogen, diese Auflösung filtrirt, zur Trockne verdampft, gab als Rückstand das Kochsalz, welches vorsichtig zum anfangenden Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen wurde. Auf solche Art wurden aus 100 Th. der Verbindung folgende Mengen von Kochsalz erhalten:

I.	13,484
II.	13,560
III.	13,786
IV.	13,490
V.	13,443
Mittel	13,552.

Zu den drei ersten Analysen dienten Proben von der nämlichen Bereitung, IV und V wurden mit zwei besonders bereiteten Krystallisationen erhalten **).

Es wurden nun mehrere Analysen dieser Verbindung durch Verbrennen derselben in Sauerstoffgas, unter Anwen-

*) Hierin stimmt meine Erfahrung mit der Angabe Calloud's nicht überein, welcher seine Krystalle als leicht auflöslich im wasserfreien Alkohol angibt.

**) Calloud fand in den aus Harnzucker bereiteten Krystallen:

Zucker	91,7
Kochsalz	8,3.

Diejenigen aus Traubenzucker gaben:

Zucker	75
Kochsalz	25.

dung der oben beschriebenen Methode, gemacht. Zu jeder Operation wurde 0,2 bis 0,25 Grm. der trockenen Verbindung genommen, und 10 bis 12 Grm. Quarz *). Dieselbe wurde so lange fortgesetzt, bis der Quarz wieder vollkommen weiſs erschien. Folgendes sind die erhaltenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff aus einer Quantität der Verbindung, welche 100 Th. Stärkzuckers entspricht:

K.	39,920	40,395	40,632	40,027	40,586	40,640	41,039	40,556	40,274
W.	6,827	6,729	6,785	6,719	6,866	6,282	6,554	6,700	6,925

Mittel:		
	K.	40,452
	W.	6,709
	S.	52,839
		100,000.

Dieses Ergebniſs stimmt mit der Formel H^2CO oder $C\dot{H}$ sehr nahe zusammen. Diese gibt bei der Berechnung auf 100 Theile:

K.	40,46
W.	6,65
S.	52,89.

Es wäre diesem nach der Stärkzucker ein einfaches Kohlenhydrat! — Geht man nun, um die absoluten Mengen der Atome zu bestimmen, von der Kochsalzverbindung aus, und nimmt dieselbe aus 1 Atom Stärkzucker und 1 Atom Kochsalz gebildet an, ohne Wasser, so gibt die Berechnung, nach

*) Hier bewies sich die Anwendung der weiten Verbrennungsröhre als besonders vortheilhaft. In einer engen gelingt die Verbrennung sehr unvollkommen, wie denn überhaupt der Stärkzucker zu den am schwersten zu verbrennenden Substanzen gehört. Um die Resultate meiner Analyse zu controliren, versuchte ich von den nämlichen Krystallen einige Proben auf die gewöhnliche Art mit Kupferoxyd zu analysiren; allein obgleich ich eine groſse Menge der letzteren anwandte und die Röhren bis nahe zum Zusammenschmelzen erhitzte, so blieb immer eine bedeutende Menge von Kohle unverbrannt.

der oben angegebenen Zusammensetzung des Stärkzuckers, für seine wahren Bestandtheile die Formel $H^{50} C^{25} O^{25}$; denn nach diesen Verhältnissen würden 100 der krystallisirten Kochsalzverbindung 13,443 Kochsalz enthalten, nämlich:

Cl = 442,650	H^{50} = 311,990
Na = 290,897	C^{25} = 1010,925
Na Cl = 733,547	O^{25} = 2500,000
	4732,915.

1 Atom der Verbindung = 5456,462, und:

$$5456,462 : 733,547 = 100 : x$$

$$x = 13,443$$

welche Zahl von der oben gefundenen (13,552) nur wenig abweicht, und mit dem einen Versuche vollkommen zusammentrifft. *)

---

*) Diese Berechnung ist offenbar unrichtig, weil sich mit der vollkommensten Gewissheit schliessen läßt, dass die Methode, nach welcher Herr Brunner das Kochsalz bestimmt hat, etwas weniger Kochsalz liefern musste, als die Verbindung in der That enthält. Wir meinen nämlich, dass sein Verfahren ihn gegen einen Verlust an Kochsalz nicht schützen konnte; durch die einfache Zersetzung mit salpetersaurem Silber würde er sicher weniger abweichende Resultate erhalten haben. Diesen Verlust an Kochsalz vorausgesetzt finden wir nun, dass der Formel nach, welcher Herr Brunner den Vorzug gibt, die Verbindung 13,223 Kochsalz enthalten muss, während wir sehen, dass in 4 Analysen mehr Kochsalz erhalten wurde, als die Theorie verlangt; wir schliessen daraus, dass diese Formel keineswegs die wahre Zusammensetzung ausdrückt.

Berechnet man die Formel nach den höchsten Zahlen, so ist die Zusammensetzung folgende:

2 At. Stärkezucker	4534,006	86,08
1 » Chlornatrium	733,547	13,92
	5267,553	100,00

Die Zusammensetzung des Stärkezuckers würde darnach durch die Formel $C_{12} H_{24} O_{12}$ ausgedrückt, und im wasserfreien Zustande würde er 2 Atome und im krystallisirten 3 Atome

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten: ob der Stärkzucker mit dem Traubenzucker, Honigzucker und Harnruhrzucker identisch sey? Die neueren Schriftsteller scheinen dieses als ausgemacht anzusehen. Das abweichende Verhalten derselben in ihren Verbindungen mit Kochsalz, wie es Calloud beschreibt, indem er sowohl die Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen, als auch ihre Auflöslichkeit in Alkohol verschieden fand, lassen einige Zweifel übrig, welche durch Versuche leicht gelöst werden könnten. Besonders interessant wäre dieses in Bezug auf den Harnruhrzucker. Leider konnte ich mir bis jetzt keinen solchen verschaffen, da diese Krankheit bei uns fast nie vorkommt.

Was nun endlich die Erklärung der Bildung des Stärkzuckers aus dem Stärkmehl anbelangt, so läfst sich diese immer noch nicht genügend aus dem Vorhergehenden ableiten. Besteht nämlich das Stärkmehl, nach Berzelius, aus $C^7 H^{13} O^6$, so ergibt sich, dafs es, um in Stärkzucker überzugehen, 1 At. Kohle und 1 At. Wasserstoff abzugeben, oder 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff aufzunehmen habe. Da aber die neueren Untersuchungen seine zusammengesetzte Structur wohl aufser Zweifel gesetzt haben, so wird auch eine chemische Zusammensetzung nicht mehr durch eine Formel bezeichnet werden können, und die vollständige Kenntnifs jener Zuckerbildung wird erst durch genaueres Studium seiner näheren Bestandtheile erlangt werden können.

Wasser mehr enthalten als der wasserfreie Rohrzucker. — Wir verweisen Hrn. Brunner auf die Abhandlung über dieselben Gegenstände Bd. IX. dieser Annalen, und finden es auffallend, dafs man in der Schweiz die neuere chemische Literatur nicht zu kennen scheint.

D. R.

Wiederholte Analyse des Rohrzuckers, Mannazuckers und Milchzuckers.

Im Zusammenhange mit oben beschriebener Untersuchung sah ich mich veranlaſst auch den *Rohrzucker* einer neuen Analyse zu unterwerfen, mehr in der Absicht, die angewandte Verbrennungsmethode dadurch zu prüfen, als in der Hoffnung neue Resultate zu erhalten, obgleich denn auch die Abweichungen der hierüber vorhandenen Angaben eine solche Wiederholung nicht für ganz überflüssig erscheinen lieſs.

Ich wandte hiezu vollkommen weiſsen englischen Rohrzucker an, wie derselbe als Luxusartikel, unter der Benennung *Canarienzucker*, im Handel vorkommt. Er wurde zum Ueberfluſs noch einmal in Wasser gelöst, und die klar filtrirte vollkommen farblose Auflösung durch behutsames Verdampfen krystallisirt. Eine Probe der erhaltenen Krystalle, vollkommen ausgetrocknet und zerrieben, hinterlieſs, beim Verbrennen auf einem Platinschälchen, ziemlich genau 0,001 ihres Gewichts Asche, die sich als Kalk mit einer Spur von Eisenoxyd verhielt. Es wurden nach der oben beschriebenen Art zwei Analysen gemacht, welche folgende Verhältnisse geben:

	I.	II.	Mittel.	Berzelius.	Gay-Luss. u. Thénard.
Kohle	42,099	42,389	42,244	42,225	42,47
Wasserstoff	6,561	6,269	6,415	6,600	6,90
Sauerstoff			51,341	51,175	50,63
			100,000.		

Mannazucker, auf die bekannte Art bereitet, und durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und mit thierischer Kohle vollkommen gereinigt, wurde zerrieben, getrocknet und der Verbrennung in Sauerstoffgas unterworfen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohle	40,783	39,677	40,402	39,476	40,084
Wasserstoff	7,100	7,543	7,961	7,513	7,529
Sauerstoff					52,387
					100,000.

Dieses Verhältnifs kommt dem von Oppermann gefundenen am nächsten, weicht aber von den Angaben der übrigen ziemlich ab, wie man aus folgender Zusammensetzung sieht:

	Prout.	Saussure.	Henry und Plisson.	Oppermann.
Kohlenstoff	38,7	38,53	38,770	40,752 — 40,327
Wassertsoff	61,3	7,87	8,487	7,843 — 7,728
Sauerstoff		53,60	52,743	51,405 — 51,945

Da man noch keine constante Verbindung des Mannazuckers mit einem unorganischen Körper kennt, so kann man die Atom-Quantitäten seiner Bestandtheile nicht bestimmen. Bekanntlich hat sie Oppermann vorläufig auf $C^4 H^8 S^4$ berechnet, welches geben würde:

Kohle	40,13
Wasserstoff	7,37
Sauerstoff	52,50.

Milchzucker, aus käuflichem, bereits ziemlich reinem durch zweimaliges Umkrystallisiren in vollkommen weifsen Krystallen dargestellt, und im fein zerriebenen Zustande genau getrocknet, wurde auf gleiche Weise zersetzt. Es wurden folgende Verhältnisse erhalten:

			Mittel.
Kohlenstoff	40,092	40,783	40,437
Wasserstoff	6,656	6,767	6,711
Sauerstoff	53,252	52,450	52,852.

Es geht hieraus hervor, dafs der Milchzucker die nämliche procentische Zusammensetzung habe wie der Stärkzucker. Ob

er mit demselben als isomerisch zu betrachten sey, mufs durch Auffindung seiner Atomverhältnisse erforscht werden.

(Poggendorffs Annalen Bd. XXXIV. S. 319 ff.)

Ueber die Identität des Grenadins mit dem Mannit;

von den Herren *Boutron-Charlard* und *Guillemette.*

Hr. Mitouart, Apotheker zu Paris, untersuchte schon 1824 die Bestandtheile der Wurzelrinde des Granatbaums, deren man sich in Frankreich seit einiger Zeit gegen den Bandwurm bediente. Er fand sie gebildet aus Gerbestoff (Gerbesäure), einer dem Wachse analogen Materie, aus einem zuckerigen Stoffe, der alle Eigenschaften des Mannits besafs, und endlich aus einer ziemlich grofsen Menge von Gallussäure. Einer spätern Analyse dieser Rinde zufolge, welche Hr. Latour 1831 in einer Abhandlung bekannt machte, enthält dieselbe noch einen eigenen Stoff, das *Grenadin*, dessen Erforschung er besondere Aufmerksamkeit widmete.

Diese Substanz, welcher Latour ganz eigenthümliche Eigenschaften zuschrieb und deshalb auch einen neuen Namen gab, und vorschlug, sie unmittelbar dem Orcin anzureihen, wovon sie eine eigene Art ausmachen sollte, wurde indessen bald für Mannit erklärt von allen denjenigen, die Gelegenheit hatten sie zu sehen oder zu bereiten.

Diese Aehnlichkeit mag ihm selbst aufgefallen seyn, nach den vielfachen Versuchen zu urtheilen, die er anstellte, um einigen Unterschied zwischen dem Grenadin und dem Mannit aufzufinden. Diese unterscheidenden Merkmale, welche durch die vorliegenden Versuche gänzlich beseitigt sind, würden jedoch, gesetzt auch sie hätten wirklich existirt, kaum zu der

neuen Benennung des Stoffes berechtigt haben können, welche Hr. Latour dafür geltend zu machen suchte. In der Voraussetzung, daſs man allgemein hierin übereinkomme, war es den Verfassern überraschend in einer neuen Ausgabe des Formulars von Magendie der Abhandlung des Grenadins mehrere Seiten gewidmet zu sehen, gefolgt von einer Aufforderung an die Aerzte, es als Wurmmittel anzuwenden. Die hier aufgeführten Versuche bezwecken, wenn nicht die Wirksamkeit des Grenadins gegen den Bandwurm, doch wenigstens die Uebereinstimmung, welche es hierin mit dem Mannit haben könnte, darzuthun.

Das Grenadin wurde hiezu auf eine sehr einfache Weise dargestellt; das wässerige Extract der Rinde von der Consistenz des Syrups wurde mit starkem, kochendem Alkohol (von 30—40°) behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und der Krystallisation überlassen. Das erhaltene unreine Grenadin wurde von der gefärbten Flüssigkeit getrennt, und nach noch 2maligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen weiſs erhalten. Das hier angewendete wurde, um seiner gröſsern Reinheit gewiſs zu seyn, 5—6mal dieser Operation unterworfen.

Mit derselben Sorgfalt wurde nun auch das Mannit bereitet, und unter völlig gleichen Umständen die Versuche begonnen.

Beide, entweder blumenkohlartig oder zu strahligen Büscheln vereinigt krystallisirend, sind seidenartig und weiſs, je nach der Reinheit des Stoffes und dem Grade des zur Lösung verwendeten Alkohols. Aus schwachem Alkohol krystallisiren sie nicht, sondern bleiben nach dessen fast gänzlicher Verdampfung als syrupartige Flüssigkeit zurück; wird diese jedoch durch heiſsen Alkohol von 40° wieder aufgenommen, so geht die Krystallisation alsbald vor sich. Diese Erscheinung ist eine Folge der Löslichkeit beider Stoffe in Wasser in jedem Verhältniſs. In kaltem Alkohol von 40° ist das

Grenadin und das Mannit so zu sagen unlöslich; 70 Theile dieser Flüssigkeit nehmen davon ungefähr 1 Theil auf. In reinem Zustande werden sie von basisch-essigsaurem Blei aus ihrer Auflösung nicht niedergeschlagen, vorausgesetzt, daſs das verwendete destillirte Wasser kohlensäurefrei ist. Salpetersäure kalt damit in Berührung gebracht löst dieselben ungefärbt auf und verwandelt sie bei der Hitze in Kleesäure. Von der Essigsäure werden sie ohne Veränderung aufgelöst und krystallisiren wieder nach dem Verdampfen der Säure. Auf glühende Kohlen geworfen verbrennen sie unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Brode; in einem Glaskölbchen erhitzt schmelzen sie zu einem bräunlichen, durchscheinenden Fluidum, welches verworren krystallisirt; bei fortgesetzter Erhitzung verbreiten sie einen weiſsen Rauch, und lassen nur etwas Kohle als Rückstand. Durch das hiebei stattfindende Aufblähen werden zuweilen kleine Mengen des Stoffes mit in die Höhe gerissen und legen sich an der oberen Fläche des Gefäſses an; und diese Erscheinung kann nicht, wie Latour es annimmt, für eine Sublimation gelten. Bringt man während dieser Verbrennung beider Stoffe in jedes Gefäſs etwas feuchtes geröthetes Lackmuspapier, so erhält dies seine blaue Farbe nicht wieder, was die Analyse des Herrn Couerbe bestätigen möchte, der im Gegensatz mit Hrn. Latour im Grenadin keinen Stickstoff gefunden hat. Endlich unterliegen weder das Mannit noch das Grenadin einer geistigen Gährung, und es war eben so leicht das Grenadin aus einem Infusum darzustellen welches schon gegohren hatte, ohne diesem Stoffe den mindesten Eintrag zu thun. Diese Vergleichungen führten zu so übereinstimmenden Erfahrungen, daſs es unmöglich gewesen wäre das Mannit von dem Grenadin noch ferner zu unterscheiden, wenn man nicht vorher die Vorsicht gehabt hätte, die zu den Versuchen dienenden Gläser mit den Namen zu bezeichnen. Vergleicht man nun

ferner noch die Elementar-Analyse des Grenadins und die verschiedenen Analysen des Mannits, so wird man die Ueberzeugung gewinnen, daſs mit Ausnahme des Stickstoffs, der in der That darin nicht vorkommt, zwischen beiden eine groſse Annäherung obwaltet:

	Analyse des Grenadins.	*Analyse des Mannits.*			
	Latour u. Quiart.	Th. de Saussure.	Prout.	Liebig.	Henry u. Plisson.
Kohlenstoff	38,16	38,53	38,7	39,43	38,77
Wasserstoff	6,86	7,87	6,8	7,71	8,48
Sauerstoff	53,85	53,60	54,5	52,86	52,75
Stickstoff	1,13				
	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

Die Ergebnisse dieser Versuche bestimmen demnach die Verfasser zu dem Schlusse: daſs das Grenadin und das Mannit identisch sind, und daſs Hr. Latour mit Unrecht dem Mannit der Rinde der Granatwurzel den Namen Grenadin beigelegt hat.

(Journal de Pharmacie, Avril 1835. p. 169.)

Ueber den krystallinischen Stoff des Steinklee's;

von Herrn *Guillemette*, Apotheker.

Unser gewöhnlicher Steinklee (Melilotus officinalis, Trifolium M. off. Class. XVII. Fam. Legumin.) besitzt einen starken, aromatischen Geruch, welcher an den der Tonkabohne erinnert. Schon früher (1820) machte Vogel bekannt, daſs er Benzoësäure in der Tonkabohne (von Coumarouna odorata, Cl. XVII. Fam. Legum) aufgefunden, und durch die Aehnlichkeit des Geruchs vom Steinklee geleitet, auch in letzterem

denselben Stoff angetroffen habe. Guibourt, der fand, dafs der krystallisirbare Bestandtheil der Tonkabohne nicht sowohl Benzoësäure, als vielmehr ein ganz eigener Stoff sey, gab diesem den Namen *Coumarin.* Boutron und Boullay bestätigten durch eine spätere Untersuchung die Angaben von Guibourt, ohne dafs man zu gleicher Zeit Rücksicht auf den, mit so analogen Eigenschaften begabten Steinklee genommen hätte. Die Anzeige aber, die kürzlich Chevallier und Thubeuf von dem Vorhandenseyn eines neuen krystallisirbaren und alkalischen Stoffes in dem destillirten Wasser vom Steinklee veröffentlichten, setzten den Verfasser über die gleichzeitige Gegenwart einer Säure und eines Alkali's in derselben Pflanze in Zweifel, und es ist der Zweck seiner Arbeit, hierüber ein helleres Licht zu verbreiten.

Es wurden 1000 Theile der obern Theile von blühendem Steinklee gröblich gepulvert in einem Deplacir-Apparate mit Alkohol von 35° übergossen, so dafs die Flüssigkeit etwa daumenhoch über dem Pulver stand. Nach etwa 6stündiger Maceration liefs man den grünbraunen Auszug ablaufen, und fuhr mit erneutem Aufgiefsen und Ablassen fort, bis die Flüssigkeit farblos ablief.

Die vereinigten Tincturen rötheten schwach Lackmuspapier, welche Reaction erst nach einiger Zeit erfolgte. Wurde davon bis zu einem Rückstand von ungefähr 500 Grammen abdestillirt, so erhielt man ein leicht aromatisches Product, welches auf Lackmusfarbe keinen Einflufs äufserte. Der Rückstand, welchen man in eine Porcellanschale gegossen hatte, bedeckte sich nach 24 Stunden mit einer ziemlich dicken Lage einer fettigen, halbfesten Materie, welche sorgfältig abgenommen wurde. Die untere Flüssigkeit, welche den Geruch des Steinklee's in hohem Grade besafs, äufserte auf Lackmuspapier augenblicklich eine sehr entschieden saure Wirkung. Als

dieselbe im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und 48 Stunden in Ruhe gelassen worden war, so bildete sich darin eine Menge kleiner, krystallinischer Nadeln, die, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehend, das Ganze fast zu einer festen Masse gestalteten. Man liefs auf Leinwand die Flüssigkeit von den Krystallen ablaufen, und entfernte so viel als möglich die färbenden Stoffe durch wiederholtes Abwaschen mit kaltem Wasser, eine Operation, die fast ohne Verlust vor sich geht und die Reinigung der Krystalle sehr erleichtert. Die Mutterlaugen, welche durch Einengen immer saurer wurden, wahrscheinlich durch Anwesenheit von Aepfelsäure, lieferten noch eine Parthie Krystalle, die wie oben behandelt und den früher erhaltenen beigefügt wurden. Sie lieferten, in kochendem Wasser aufgelöst, nach dem Erkalten leicht gefärbte Krystalle, welche nochmals gelöst und mit Thierkohle behandelt endlich weifs und von grofser Reinheit erhalten wurden.

Dieser krystallinische Stoff bildet, je nach dem Gehalte der Flüssigkeit, aus welcher er sich absetzte, entweder kleine, weifse und seidenartige Krystalle, oder kurze, durch schiefe Flächen abgestumpfte Prismen. Der Geschmack desselben, der anfangs stechend ist, geht bald in einen angenehmen über, während der ihm eigene aromatische Geruch vollkommen an den des Steinklee's erinnert. Die Krystalle sinken im Wasser zu Boden. An der freien Luft schmilzt die Substanz bei der ersten Einwirkung der Wärme, die entstandene Flüssigkeit ist durchscheinend, trübt sich beim Erkalten und veranlafst eine verworrene Krystallisation. Bei fortgesetzter Erhitzung verflüchtigt sich dieser Stoff in weifsen Dämpfen, deren Geruch dem der bittern Mandeln ähnelt, während ein kleiner Theil davon zersetzt wird, und etwas empyreumatisches Oel und Kohle abgibt. In verschlossenen Gefäfsen sublimirt er sehr leicht, und gestaltet sich zu sehr zarten Nadeln, die sich

an die Wände der Retorte anlegen. In kaltem Wasser wenig merkbar auflöslich krystallisirt er beim Erkalten aus der leicht vor sich gehenden Auflösung in kochendem Wasser.

Setzt man davon dem Wasser mehr zu, als dieses aufgelöst zu erhalten vermag, so schmilzt der Ueberschufs, und bildet, wie mehrere andere Stoffe, auf dem Boden des Gefäfses eine Schicht von ölartigem Ansehen. Beim Erkalten erlangen dann auf diese Weise geschmolzene Krystalle eine grofse Härte. Wird er mit Wasser aus einer Retorte destillirt, so erhält man ein dem von Steinklee abgezogenen Wasser ganz ähnliches Product. Von Alkohol und Aether wird er bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, und man könnte ihn leicht durch freiwillige Verdunstung dieser beiden Lösungsflüssigkeiten erhalten. Doch zieht der Verfasser das Wasser, welches die fettigen und färbenden Materien unberührt läfst und schneller ein reines Präparat gibt, hierin vor. Die Auflösung des Stoffes ist ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier und stellt bei geröthetem die blaue Farbe nicht wieder her.

In seiner Auflösung verursacht basisch-essigsaures Blei einen sehr reichlichen, weifsen Niederschlag. Weder flüssiges Ammoniak noch Aetzkali lösen ihn in der Kälte auf. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen in der Kälte eine grofse Menge davon ohne Veränderung auf. Zusatz von Wasser schlägt ihn aus dieser Auflösung nieder. Selbst unter der Mitwirkung der Wärme scheint er von der Salpetersäure wenig geändert zu werden, denn nach dem Wiederverdampfen dieser Säure hatte er Geruch und krystallinische Form beibehalten, und war nur leicht gelb gefärbt worden. Zugleich hatte keine Bildung von Kleesäure stattgefunden. Phosphor-, Weinstein-, Essigsäure u. a. lösen ihn mehr oder weniger, ohne damit bestimmte chemische Verbindungen einzugehen.

Vergleicht man nun die Eigenschaften dieses Stoffes mit

denjenigen, welche Guibourt, Boutron und Boullay dem krystallinischen Stoffe der Tonkabohne beilegen, so läfst sich daraus die vollkommene Uebereinstimmung beider Stoffe leicht folgern. Diese Chemiker, wenn sie diesen eigenen Stoff für wenig in Wasser auflöslich anführen, verstehen darunter wohl solches von gewöhnlicher Temperatur; denn der Verf. fand, dafs Wasser, zum Kochpunkt erhitzt, eine ganz merkliche Menge desselben aufzulösen vermochte. — Um sich in diesem Punkte Gewifsheit zu verschaffen, wurden mit einer Parthie Coumarin, von Boutron selbst herrührend, vergleichende Versuche angestellt, welche über die Identität beider Stoffe keinen Zweifel mehr liefsen.

Es blieb nun nur noch übrig, dasselbe durch die Elementaranalyse nachzuweisen, und Hr. Henry, der sie unternahm, gelangte zu folgendem Ergebnifs:

0,250 Grm. geschmolzenen Coumarins (aus dem Steinklee gewonnen) gaben:

I. Kohlensäure bei 0° R. 0,76 und trocken 0,351 Liter; Mittel davon = 0,349 L.

II. Kohlensäure idem (im Volumen) 0,347 Liter; Mittel davon = 0,349 L.

I. Gebildetes Wasser . .	0,095 Grm.	}	Mittel davon
II. Gebildetes Wasser . .	0,089 »	}	= 0,09 Grm.

Hieraus lassen sich für 100 Coumarin und Melilot berechnen:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	76,40	76,49	10
Wasserstoff	3,99	3,73	6
Sauerstoff	19,71	19,88	2

wobei nur eine unbedeutende und zufällige Gasblase von Stickstoff beobachtet wurde.

Das Coumarin der Tonkabohne hatte dieselbe Zusammensetzung.

Da der Verf. im Verlauf seiner Arbeit keine basische Reaction beobachtet hatte, so glaubte er die Versuche von Chevallier und Thubeuf wiederholen zu müssen. 500 Grammen vom Steinklee abdestillirten Wassers im Wasserbade bis zu 12 Grm. verdampft, setzten keinen krystallinischen Körper ab. Der Unterschied dieses Resultats rührt ohne Zweifel daher, dafs hiezu kein cohobirtes Wasser verwendet wurde. Indessen ist immer anzunehmen, dafs die von jenen Chemikern beobachteten basischen Eigenschaften fremden Ursachen zuzuschreiben sind.

Aus dem Vorhergehenden folgt demnach: dafs der krystallisirbare Stoff des Steinklee's keine Benzoësäure ist, wie Vogel angibt, sondern ein völlig neutraler Körper, der alle Eigenschaften des Coumarins besitzt und deshalb auch seinen Namen annehmen müssen wird; dafs demselben das vom Steinklee destillirte Wasser seinen Geruch und Verhalten verdankt, und dafs er in einem damit reich begabten Wasser sich vorfinden mufs.

(Journal de Pharmacie, Avril 1835. p. 172.)

Ueber die Bereitung des flüchtigen Caoutchouc-Oels;

von *A. Chevallier.* *)

Der Verf. beobachtete die Darstellung dieses Oels zuerst in London, wo man ihm den Namen Caoutchoucine gibt, und findet, dafs es, mit Ausnahme des Geruchs, eine grofse Analogie mit dem Dippel'schen Oele besitzt. — Um es darzu-

*) Eine vorläufige Notiz über dieses interessante Oel findet sich S. 235 dieses Bandes. D. R.

stellen wird das zerschnittene Caoutchouc in eine gufseiserne oder kupferne Retorte gebracht, welcher ein Vorstofs und ein Dampfverdichtungs-Apparat angefügt wird, worauf man mäfsige Wärme gibt. Das Caoutchouc zersetzt sich bald; es erscheinen die flüchtigen Producte, unter welchen man besonders eine grofse Menge eines schwarzen, äufserst entzündlichen Oels bemerkt; als Rückstand bleibt eine glänzende schwarze Kohle, welche mit sehr lebhafter Flamme verbrennt.

Man trennt das so erhaltene Oel von den Stoffen, die es begleiten, wäscht es mit Wasser aus und rectificirt es noch 2 Mal. (Einige sind der Meinung, dafs es dabei über Kalk destillirt, andere glauben, dafs es durch Behandeln mit Schwefelsäure oder Thierkohle gereinigt werde.) Bei der grofsen Entzündlichkeit der Dämpfe des Caoutchouc-Oels ist einige Vorsicht erforderlich, und man mufs, wenn es im Grofsen bereitet wird, den Destillirapparat und den Recipienten in ganz getrennten Räumen aufstellen. Den Apparat hält man bis zum Erkalten geschlossen, und vermeidet mit einem Lichte an den Ort zu gehen, wo Oeldämpfe sich befinden.

Im Grofsen wird das Caoutchoucine in der Fabrik des Hrn. Enderby, zwischen London und Greenwich, bereitet. Es soll dort zu einem spec. Gewicht von 680, Wasser = 1000, gebracht werden. In diesem Zustande ist es hell wie Wasser, seine Dämpfe sind schwer, und verdrängen die Luft aus einem weithalsigen Gefäfs, wenn man ein mit Oel halbgefülltes Glas über dasselbe neigt. Bringt man einen glimmenden Span an die Oeffnung dieses Gefäfses, so erfolgt rasche Entzündung unter Entwickelung einer rothen Flamme.

Das Caoutchouc-Oel, welches man als eine Doppeltkohlenwasserstoff-Verbindung angesehen hat, löst alle Harze in der Kälte auf; dasselbe geschieht mit dem Caoutchouc, und wenn letzteres wenig gefärbt war, so ist die Auflösung fast weifs; giefst man von dieser Auflösung in Wasser, so scheidet

sich das Caoutchouc als weifses Häutchen wieder aus, während das Oel sich verflüchtigt. Diese Caoutchouclösung kann zur Verfertigung einer Menge von Gegenständen benutzt werden. So kann man durch Auftragen derselben mit einem Pinsel auf Modelle, Schuhe und selbst Handschuhe machen, die, obgleich sehr dünn, doch undurchdringlich sind. Werden Harze in dem flüchtigen Oele des Caoutchoucs aufgelöst, so bleibt nach der Verflüchtigung des Oels ein brauchbarer Firnifs zurück.

Die harzige Materie des Indigo wird von dem Oele ebenfalls aufgelöst und dessen Farbestoff aufgeschlossen.

Das Caoutchoucine, von 840 spec. Gewicht, löst die festen Oele auf, die Cacaobutter und das Cocusöl; es macht sie flüssig, so dafs man sie in den Lampen brennen kann, wie das Rübsaamenöl.

Nach der Angabe eines Autors soll man von 100 Caoutchouc 88 — 92 Oel gewinnen können, und der Preis des Caoutchoucs, welches aus Mexico gebracht wird, ist 20 Centim für das Pfund, für das aus Para 25 Cent. und endlich für das von Java 60 Cent.; letzteres soll das weifse Oel abgeben.

(Journal de Chimie médicale, Février 1835.)

Zweite Abtheilung.
Botanik und Pharmacognosie.

Ueber die Pflanze, welche die Cocculi indici liefert;

von Hrn. *A. Richard.*

Es ist auffallend, wie manche exotische Pflanzen, die unsern Arzneischatz bereichern, so wenig bekannt sind, daſs über ihre Art und Natur noch so viele Zweifel obwalten. Als Beispiel mögen die Kockelkörner dienen. Linné versetzte den rankenden Strauch, dessen Früchte man mit Cocculi indici oder levantici bezeichnet, in das Geschlecht Menispermum, und zwar unter dem Namen von Menispermum Cocculus. Decandolle trennte das Geschlecht Menispermum nach Linné, und bildete aus einer Anzahl von Species sein Geschlecht Cocculus, in welchem er den Kockelkörnerstrauch als Cocculus suberosus aufführt. Walker Arnott, der, vereinigt mit dem Dr. Wight, an seiner Uebersicht der Flora der indischen Halbinsel arbeitet, machte die männliche Art der Pflanze, welche die Kockelkörner hervorbringt, bekannt. Er fand bei genauerer Untersuchung, daſs diese Pflanze, von welcher man seither blos männliche blühende vorhanden glaubte, schon unter mehreren Namen beschrieben wurde.

So ist sie das Menispermum monadelphum der Originalzeichnungen von Roxburgh, welche in dem Museum der indischen Compagnie aufbewahrt werden, und auch das Menispermum heteroclitum der Flora indica von Roxburgh und Wallich. Dieselbe Pflanze wurde ferner von Colebrooke in dem 13ten Hefte der Transactions Linnéennes unter dem Namen Anamirta racemosa beschrieben. So viel ist nach Arnott

einmal für sicher anzunehmen, dafs die männliche Pflanze, welcher die erwähnten verschiedenen Namen zugelegt werden, augenscheinlich derselben Art zugehört, wie die weiblichen Pflanzen, welche man seither unter dem Namen von Menispermum Cocculus Linné, oder Cocculus suberosus Decandolle kannte. Was aber die Organisation ihrer männlichen Blüthen betrifft, so entfernt sich diese Pflanze auf gleiche Weise von den Geschlechtern Menispermum und Cocculus, weshalb Arnott das früher von Colebrooke schon aufgestellte Geschlecht Anamirta annimmt, und seine Art Anamirta Cocculus nennt. Demnach sind die Kockelkörner als die Früchte der Anamirta Cocculus zu betrachten, deren Synonyme sich folgendermafsen reihen:

Cocculi indici.

Anamirta Cocculus. Wight und Arnott Uebers. d. Flora d. ind. Halbinsel S. 449.

Anamirta racemosa Colebrooke, in den Transact. Linn. 13. S. 66.

Menispermum Cocculus Linn. Gaertn. B. 10. S. 7. Roxb. flor. ind. 3.

Menispermum heteroclitum Roxb.

Menispermum monadelphum. Roxb. 130.

Cocculus suberosus. Decand. syst. et prodr.

(Journal de Chimie médicale, Janvier 1835. p. 14.)

Ueber das Lycium des Dioscorides;

von *J. Forbes Royle.*

In dieser Abhandlung führt der Verf. die Meinung vieler Schriftsteller über das Lycium (λυκιον) des Dioscorides auf, ein Gegenstand der Materia medica, von welchem jetzt in

Europa kein Gebrauch mehr gemacht wird, und über dessen Ursprung man immer sehr im Dunkeln war.

Nach Dioscorides gab es 2 Arten von Lycium, das Eine, welches aus Lycien und Cappadocien, und das Andere, welches aus Indien kam. Das Erstere wurde bald einer Rhamnus-Art (R. infectorius), bald der Berberis cretica, bald endlich der heutzutage Lycium europaeum genannten Pflanze zugerechnet. Ueber diese Frage herrscht noch eine grofse Ungewifsheit, und obgleich man einigen Grund hat, es von einer Art Berberis (cretica oder vulgaris) abzuleiten, so würde dies doch nichts entscheiden, da das aus Kleinasien kommende Lycium dem Indischen an Güte bedeutend nachstand. Was das Letztere (λυκιον ινδικον des Dioscorides) betrifft, so theilt Spenzel die Meinung des Garcias Ab horto, welcher es der Acacia Catechu zuschreibt.

Diese Annahme ist jedoch auf keinen Grund gestützt, und Hr. Royle glaubte die Frage auf einem andern Wege entscheiden zu können. Niemand mochte auch eher im Stande seyn, die über das indische Lycium herrschende Verwirrung zu lösen, als er, der als geschickter Botaniker und Reisender unterrichtet in den alten und den orientalischen Sprachen Alles benutzen und vergleichen konnte, was über diesen Gegenstand sich niedergeschrieben findet, und was davon noch heutiges Tages bei den Völkern des Orients im Gebrauch ist.

Man mufs vorerst bemerken, dafs die medicinischen Kenntnisse der Griechen auf die Araber übergingen durch Uebersetzungen der alten Schriftsteller, des Plinius, Galen und Dioscorides, welche in Bagdad unter den Kalifen Al-Mansor, Harun-Al-Rashid und besonders unter Al-Mamoon gemacht wurden. Die Perser übersetzten die Werke der Araber in ihre Sprache, und diese Schriften sind noch heute die Handbücher der mahomedanischen Studenten und der Medicin Beflissenen von Indien. In diesen Schriften mufste

Royle deshalb nachsuchen, um einige Spuren über das Lycium aufzufinden. So heifst es in dem Mukhzun ool-Udwied (Magazin für Medicin), dafs Loofyon der Name einer Pflanze ist, welche das Huziz (welches von den Hindou's Ruzot genannt wird) liefert. Dieses ist eine Art Extract, aus den Zweigen und Blättern einer dornigen Pflanze dargestellt, deren Beschreibung die wörtliche Uebersetzung dessen ist, was Dioscorides von dem λυκιον sagt. Hr. Royle behauptet, dafs Loofyon das verdorbene Lookyon ist, was von einem Irrthum des Copisten herrührt, da beide Buchstaben nur durch ein Tüpfelchen unterschieden werden.

In einer Beschreibung des Huziz sagt der Verfasser des Mukhzun ool-Udwied, dafs die beste Sorte dieser Drogue von Nuggur-Kote aus der Gegend von Lahore komme, und dafs es, nach den Berichten, die ein indischer Arzt darüber gegeben hat, durch Auskochen des in Stücke zerschnittenen Dar-huld-Holzes gemacht wird. Nun bezeichnet aber dieser Sanskrit- und Hindu-Stamm ein Holz von Safranfarbe; und man fügt der Erklärung dieses Wortes hinzu, dafs es auf einen Baum Indiens Bezug hat, dessen Holz braun ist und aus welchem man Ruzot bereitet. Auf der andern Seite bestätigten die Droguisten der Bazare Indiens dem Hrn. Royle, dafs das Dar-huld und das Ruzot noch in grofser Quantität von Nuggur-Kote eingeführt wird.

Auf seiner Reise nach dem Himalaya-Gebirge fand Hr. Royle, der seine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortsetzte, den Dar-huld genannten Baum, und überzeugte sich, dafs er eine Berberis-Art sey. Er erfuhr ferner, dafs man Extract, oder Ruzot, ohne Unterschied von Berberis aristata, B. asiatica, B. Lycium und B. pinnata (Mahonia nepalensis D. C.) gewinnt. Das in Stücke zerschnittene Holz dieser Pflanzen ist in der That identisch mit dem Dar-huld, und sein Extract entspricht in allen Stücken dem Ruzot.

Mit Ausnahme des B. Lycium, dessen Charakter unten angeführt wird, sind alle Arten von Berberis durch die Beschreibung in Decandolle's Systema Vegetabilium und durch neu veröffentlichte Abbildungen bekannt. (Für die B. asiatica und die Mahonia nepalensis siehe Heft II. der Icones Selectae von Delessert, und für B. aristata s. Blatt 98 der Exotic Flora von D. Hooker.) Hr. Royle theilt einige interessante, diese Pflanzen betreffenden Eigenthümlichkeiten mit. Die Berberis Lycium wächst in einer geringen Höhe (3000 Fuſs über dem Meer); die B. asiatica unter dem 30ten Breitegrad, bewohnt 5000 bis 7000 F. hohe Orte; die B. aristata kommt in der Höhe von 5000 bis 8000 F. vor, und die B. pinnata bei 6000 bis 7000 F. In Nulgherris unter dem 11ten Breitegrad hat Leschenault de la Tour die B. tinctoria, welche dieselbe ist als B. asiatica, bei 8000 F. hoch angetroffen.

Bei der Erörterung der Meinung der Autoren über den Ursprung des Lyciums bemerkte Hr. Royle, daſs sich beim Dioscorides durchaus keine Beschreibung einer Berberis vorfindet. Neugierig, ob nicht etwa die Perser und Araber etwas über diese Pflanze geschrieben haben möchten, forschte er nach und fand gute Beschreibungen der Berberis, von Avicenna Amberbarrees genannt, und deren persische Synonyme Zerishk, Zurunj und Zuraek sind, sämmtlich Worte, welche auf die goldgelbe Farbe des Holzes und der Blüthe anspielen. (*Zur* bedeutet nämlich Gold im Persischen.)

Die medicinische Anwendung des Ruzot steht in Indien in einem groſsen Ruf. Man braucht es in Augenentzündungen, und verordnet es als örtliches Mittel entweder allein, oder mit Opium und Alaun verbunden.

Die beiden Arten, deren Charakterbeschreibung unten folgt, werden von den Einwohnern durch die Namen Kusmuhl und Chitra unterschieden. Die Erstere wächst bei 3000 F., und läſst sich leicht in den Ebenen von Indien an-

bauen; sie ist dornreicher, ihre Blätter und Zweige besitzen eine blasse Farbe; ihre Blüthen sind zahlreich, bilden aufrechtstehende Trauben, erscheinen früh in der Jahreszeit und hinterlassen eine wenig angenehme Frucht. Die Chitra, welche die wahre Berberis aristata ist, kommt nicht über 5000 F. hoch vor; ihre Aeste sind braun, glatt; ihre Blüthen gröſser als die der Kusmuhl, obgleich weniger zahlreich in jeder Traube, die herabhängend ist. Die Früchte sowohl dieser Art, als der B. nepalensis werden an der Sonne getrocknet und zum Verkaufe ausgeführt.

1. *Berberis aristata:* spinis infimis 3-partitis superioribus simplicibus compressis, basi vix bidentatis, foliis 4—6 fasciculatis viridibus obovatis oblongisve nitidis, basi attenuatis, integerrimi spinuloso-dentatisve, racemis 15-floris nutantibus, folio longioribus, pedicellis saepe trifidis, trifloris, squamulis, rotundatis, ovariis subpilosis, baccis oblongis, utrinque acutis.

B. aristata, D. C. syst. v. 2. p. 8. Prodr. 1. p. 180. Wallich Cat. n. 1474 ex parte.

B. chitria, Don. prodr. fl. nep. p. 204. Hook. exot. flor. t. 98.

Sie bewohnt Surrepanee in Mussooree und Choor-Moutain; bei 5000 bis 8000 F. Erhebung; blüht im Mai; in den Gebirgen heiſst sie Chitra. Arab. Amburbarees. Pers. Zirichk. Das Holz wird Dar-huld oder dar-chob, und das Extract Heoziz, von den Hindu Ruzot genannt.

2. *Berberis Lycium:* spinis 3-partitis concisis, foliis 5—8 fasciculatis, pallidis coriaceis, venosis oblongis lanceolatisve, obovatis, basi attenuatis mucronatis, marginibus spinoloso-dentatisve integris, racemis 20-floris erectis, patulis demum (fructiferis) pendulis, pedicellis longis simplicibus, floribus parvis, squamulis lanceolatis, ovariis glabris, tetraspermis, baccis ovatis, utrinque obtusis.

B. floribunda, Wall. catal. 1474? Kamoon.

B. angustifolia, Roxb. fl. ind. 2. p. 183?

Kommt vor in Rajpore in Mussooree, 3000 bis 7000 F. hoch; findet sich auch in Nahn und Choor; blüht im April; ihr Gebirgsname ist Kusmuhl. Sie wird besonders in Gurhwal und Sirmore zur Bereitung des Ruzot benutzt.

(Journal de Chimie médicale, Janvier 1835. p. 15.)

Ueber Nanary.

Als Nachtrag zu der Notiz in Bd. X. S. 348. dieser Annalen, und Erwiederung auf eine Anfrage im Centralblatt.

Von *Friedr. Bassermann.*

Hr. Apotheker und Inspector Ludwig in St. Petersburg wünscht in No. 16. des pharmaceutischen Centralblattes die Quelle zu wissen, aus welcher ich die Angabe schöpfte, dafs die Rad. Nanary manchmal in bedeutenden Parthieen nach Rufsland verschifft werde. — Mit Vergnügen entspreche ich diesem Verlangen.

Hr. August Faber in London, einer der unterrichtetsten Commissionäre für Droguerieen, hatte bei meiner Anwesenheit in England die Güte, meine Beobachtungen und Nachforschungen mit allem demjenigen zu unterstützen, was einem Fremden nicht leicht zugänglich ist. Wie er mir sagte, waren damals Aufträge aus Rufsland für Nanary in London niedergelegt, mit höheren Preislimiten, als für amerikanische Sassaparille. Aus Mangel an Vorrath konnten diese Aufträge jedoch nicht ausgeführt werden. Wir blätterten lange in den amtlichen Einfuhrlisten, um die zuletzt angekommene Parthie aufzufinden. Sie betrug 30 Ballen. Wir fanden ferner, dafs

sie in Auction zu 3 Schilling 6 Deniers verkauft und sämmtlich nach Petersburg verschifft wurde.

Dafs dies nicht mit der Controle des Herrn Ludwig stimmt, ist mir leid. Es ist indessen, da wir weit zurück hatten blättern müssen, möglich (den Datum der Ausfuhrliste — als für die Wissenschaft geringfügig — hatte ich mir nicht notirt) dafs jene Verschiffung schon vor 7, oder von damals vor 5 Jahren stattfand, wo Hr. Ludwig seinen Inspector-Posten noch nicht inne hatte; und wenn neue Zufuhren von dieser Wurzel in London ankommen, so wird er vielleicht die Versendung nach Rufsland gewahr werden.

Die Gewinnung des Opiums.

Herr Ch. Texier, der gegenwärtig Kleinasien durchforscht, überschickte von Constantinopel aus der Academie der Wissenschaften zu Paris folgende nähere Angaben über den Bau des Opiums in jener Gegend:

Der Mohnsaamen wird in Kara-Hissar verkauft das Maas von 60 Okka's zu 20 Para die Okka, d. i. zu 30 Piastern oder 8 Francs 10 Centimes. Die Okka von Constantinopel ist gleich 1 Kil. 250 Gr. Man beginnt im December den Boden mit einer Haue, zuweilen auch mit dem Pfluge zu bearbeiten. Die Furchen sind von hinlänglicher Breite, so dafs man frei im Felde herumgehen kann, ohne die Pflanzen zu beschädigen; so bietet das Ganze den Anblick von langen, 3½ Fufs breiten Rabatten dar, welche durch einen schmalen Pfad getrennt sind. Der Mohnsaamen wird wie unsere Frucht, nur dünner gesäet, und eine Okka davon ist hinreichend, um 1600 Quadrat-Meter einzusäen.

Einige Tage nach dem Abfallen der Blüthe gehen Männer und Weiber in die Felder und machen einen horizontalen

Einschnitt in den Mohnkopf, wobei sie sich in Acht nehmen, dafs der Einschnitt nicht in das Innere desselben eingeht. Sogleich quillt eine weifse Substanz hervor, die in Thränen über die Schnittränder läuft. So läfst man das Feld 24 Stunden lang, nach deren Verlauf man mittelst breiter, stumpfer Messer das Opium rings von den Mohnköpfen abnimmt. Ein jeder Kopf liefert nur einmal, und zwar etwa einige Gran Opium. Die erste Verfälschung, welche das Opium wohl erhält, geschieht durch die Bauern, die beim Einsammeln nicht vergessen die Epidermis des Mohns jedesmal leicht zu kratzen, um das Gewicht zu vermehren. Hierdurch wird etwa $1/_{12}$ fremder Substanz dem Opium incorporirt. Das so gesammelte Opium, welches eine Art von klebriger und körniger Gallerte bildet, wird in kleine irdene Gefäfse gebracht und zerrieben, indem man darauf speit. Fragt man die Bauern, warum sie nicht anstatt des Speichels Wasser hierzu verwenden, so ist die Antwort, dafs Wasser dasselbe verderbe. Man wickelt das zusammengeballte Opium sodann in trockene Blätter, und auf diese Weise wird es in den Handel eingeführt. Die Saamen der Mohnstengel, welche Opium geliefert haben, sind zur Aussaat für das nächste Jahr ganz brauchbar.

Die Güte und Ergiebigkeit dieser Erndte werden durch die Abwesenseit starker und anhaltender Regen während der letzten Hälfte des Mai und Juni begünstigt, indem das Wasser das Opium abfliefsen macht; ein mehrtägiger Regen schadet der Erndte schon ganz ungemein.

Der Berichterstatter ist der Meinung, dafs dieser Bau des Mohns in dem mittäglichen Frankreich oder in Afrika eingeführt werden könnte. So weit dessen Mittheilungen hierüber.

Guibourt ist nun der Meinung, dafs das eben erwähnte Verfahren wohl nur in den von Hrn. **Texier** durchreisten

Gegenden, oder von den Leuten, die er gerade besuchte, angewendet wird, und dafs es wenig wahrscheinlich sey, dafs alles im Handel vorkommende Opium dieser Zubereitung unterworfen werde. Abgesehen davon, dafs noch keiner der naturforschenden Reisenden, die den Orient durchwanderten, deren erwähnt hat, beweist schon der Anblick eines guten Opiums des Handels, dafs sie keine solche Behandlung erlitten haben.

Schon früher machte **Guibourt** bekannt, dafs es irrthümlich sey zu glauben, wir besäfsen in Europa nicht das wahre Opium der Alten und das Product aus den Einschnitten der Mohnköpfe, sondern nur das Meconium, oder das Product der Auspressung und Abkochung der Pflanze. Er versichert, dafs das Opium von Smyrna und selbst das gute Opium von Constantinopel (aus den nördlichen Gegenden Natoliens kommend) einzig die Frucht der Einschnitte des Mohns sind, und als Beweis führt er an, dafs dieses Opium, mit Vorsicht auseinandergerissen und durch die Loupe beobachtet, aus kleinen hochbraunen oder falben durchscheinenden Thränen geformt erscheint, die auf ähnliche Weise aneinandergeklebt sind wie die des Sagapens, deren Ansehen sie auch besitzen.

Augenscheinlich unterliegen diese kleinen Thränen, welche man unmittelbar in Schalen einsammelt, keiner weiteren Zubereitung, als dafs man sie in rundliche Brode von 4—6 Unzen formt, wenn sie einen gewissen Grad von Trockenheit erreicht haben; jeder dieser Kuchen wird dann in ein Mohnblatt gewickelt, welchem man bei dem von Smyrna noch die Saamen von Rumex hinzufügt, wodurch jedoch nicht immer dem Aneinanderkleben vorgebeugt wird, so dafs sich, wie es bei dem Opium von Smyrna vorkommt, zuweilen mehrere vereinigt finden.

Dieses Opium ist übrigens auch ganz genau der Beschreibung gemäfs, die **Belon** gibt:

»Das beste Opium, sagt er, ist sehr bitter, von hitzigem Geschmack, so dafs es den Mund entzündet. Es ist von gelber, löwenfellähnlicher Farbe, wie ein Haufwerk von kleinen Körnern von verschiedener Farbe. Denn bei dem Einsammeln desselben von den Mohnköpfen vereinigen sie sich und kleben an einander wie ein Flechtwerk.«

Auch Olivier erwähnt keiner andern Zubereitung des Opiums, und die Uebereinstimmung beider Reisenden, vereint mit der Beschaffenheit des Smyrner Opiums, lassen nicht weiter zweifeln, dafs dasselbe nur so einfach behandelt werde.

Dioscorides aber und Kaempfer zählen noch eine andere Zurichtung des Opiums für den Handel auf. Nach Ersterem wird der innerhalb 2 Tagen von den Mohnkapseln gesammelte Saft erst in einem Mörser gemischt, bevor man Massen daraus formt; nach Kaempfer befeuchtet man ihn mit ein wenig Wasser, damit man ihn in einem flachen hölzernen Gefäfse mittelst einem starken hölzernen Spatel so verarbeiten und verstampfen kann, bis er die Consistenz, die helle Farbe und die Zähigkeit eines gut malaxirten Peches erlangt hat. Nachdem er lange Zeit so verarbeitet worden, zieht und streckt man ihn mehremal in den blofsen Händen, und bildet endlich kleine Cylinder daraus, welche man zum Verkauf bietet.

Das auf eine dieser Arten fertig gemachte Opium kann unmöglich mehr die Thränen so genau unterscheiden lassen, als die Opiumsorten aus Natolien, und mufs den mehr einförmigen Teig bilden, welchen wir am Opium von Aegypten und Persien finden. Guibourt besitzt überdies persisches Opium, welches er von Herrn Morson von London erhielt und die aus der Bereitung nach Kaempfer folgende Eigenschaften besitzt. Es ist in cylindrischen oder durch gegenseitigen Druck viereckig gewordenen Stäben, $4\frac{1}{2}$ Zoll lang, 5 — 6 Linien dick, und in ein glänzendes Papier eingewickelt, welches durch

einen baumwollenen Faden befestigt ist. Jede Stange wiegt etwa 20 Grammen; das Innere desselben ist einförmig, röthlich, unter der Loupe übrigens noch die Bildung von zusammengeklebten Thränen erkennen lassend, die aber bei weitem kleiner und schwächer sind als die des Smyrner Opiums. Sein Geruch ist narkotisch, mit Schimmelgeruch vermischt, was auch bei dem auf gleiche Weise bereiteten ägyptischen Opium charakteristisch ist.

(Journal de Pharmacie, Avril 1835. p. 196.)

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Miscellen.

Ueber die Anwendung des Zinkchlorürs.

Herr Canquoin, Doctor der Medicin in Paris, hat ein früher schon angewendetes Mittel neuerdings wieder in Gebrauch gesetzt; einige nähere Angaben über das Zinkchlorür dürften deshalb von Interesse für die Leser seyn. *)

Als kaustisches Mittel wendete es schon Hanke, Professor in Breslau, an, und zwar mit Erfolg in Fällen von *naevi materni, fungus hematodus, bösartigen Beulen* und *syphilitischer Geschwüre von krebsartigen Ansehen;* nach seiner Ansicht ist das Zinkchlorür als Aetzmittel dem *Aetzsublimat,* dem *rothen Quecksilberoxyd,* dem *Höllenstein* und der *Spiefsglanzbutter,* so wie auch dem *Arsenik* vorzuziehen.

---

*) Das Zinkchlorür wird erhalten: 1) durch Destillation von einem Theil Zinkfeile mit vier Theilen Sublimat; 2) wenn man eine Auflösung von Zink in Salzsäure bis zur Trockne abdampfen läfst. Beide Producte scheinen indefs nicht identisch zu seyn: das Erstere, ungeeignet Zinkbutter genannt, ist flüchtig, während das Andere erst bei der Rothglühhitze flüchtig wird.



Hanke beobachtete, daſs eine Lage von diesem Chlorür als Pulver, welches mittelst eines Heftpflasters auf den kranken Theilen gehalten wurde, nach 7 bis 8 Stunden einen lederartigen Schorf von grauweiſser Farbe hervorbrachte; dieser Schorf, welcher elastisch ist, fällt binnen 7 bis 8 Tagen ab, und hinterläſst eine gutartige Wunde, welche bald vernarbt. Selten ist eine zweite Anwendung dieses Aetzmittels nöthig, obgleich dem nichts entgegen seyn würde.

Nach den Erfahrungen desselben Arztes besitzt das Zinkchlorür auch die Kräfte des Unguentum stibiatum, und kann an Fett gebunden, oder als concentrirte Lösung in Wasser, Alkohol oder Aether angewendet, dasselbe ersetzen.

Hr. Canquoin bedient sich des Zinkchlorürs in der Behandlung krebsartiger Uebel, wo er es als einen Teig anwendet, welchen er bereitet und nach Bedarf in der Gabe verändert, indem er zuweilen, wenn es gilt eine stärkere Wirkung zu erzielen, dem Zinkchlorür noch Antimonchlorür zusetzt.

Seine Vorschriften sind folgende: 1te Formel: Mehl 2 Theile, Zinkchlorür 1 Th.; 2te Formel: Mehl 3 Theile, Zinkchlorür 1 Th.; 3te Formel: Mehl 4 Theile, Zinkchlorür 1 Th.

Man mischt das Mehl zu dem Chlorür und macht mit wenigst möglich Wasser einen Teig daraus.

Hr. Canquoin bereitet auch ein Gemisch von Zinkbutter und Spieſsglanzbutter mit Mehl in folgendem Verhältniſs:

Antimonchlorür 1/3, Zinkchlorür 2/3, Mehl eine gröſsere und geringere Menge, aber in denselben Verhältnissen, die für das Zinkchlorür gelten.

Auch innerlich, als krampfstillendes Mittel ist das Zinkchlorür angewendet worden. Müller von Winsing soll es in einem Falle von Veitstanz in der Gabe eines Grans, 4mal im Tage gereicht haben, *aber diese Dosis ist wohl viel zu stark.* Muhrbeck hat es mit Erfolg gebraucht, in Gaben

von 1/12 Gran bis zu 1 1/2 Gran, bei einem Falle von periodischem halbseitigem Kopfweh, welches jedem andern Heilmittel hartnäckig widerstanden hatte.

Hanke hat sich dessen ebenfalls bedient gegen Epilepsie, Veitstanz und Nervenschmerzen des Gesichts; aber er gebrauchte eine Auflösung des Zinkchlorürs in Aether (1 Gran in 2 Scrupel Aether muriaticus) und gab von dieser Auflösung im Anfang eine Dosis von 5 Tropfen, von 4 zu 4 Stunden, indem diese Aetherlösung mit Zuckerwasser verdünnt wurde. Er bemerkt, daſs zu starke Gaben von dieser Lösung bedeutende Zufälle hervorrufen können, als Schmerz und Hitze in der Weiche, Ueblichkeit und Erbrechungen, Angst, Beklemmung, kleinen und schnellen Puls kalten Schweiſs, Ohnmachten und convulsivische Bewegungen etc. etc.

(Journal de chimie médicale, Février 1835.)

Vorschriften zur Bereitung von Täfelchen mit doppelt-kohlensaurem Natron, genannt Pastilles digestives d'Arcet, oder Pastilles de Vichy;

von Hrn. ***Béral***, Apotheker.

Einfache Täfelchen mit doppelt kohlensaurem Natron.

Rec. Sacchari albissimi pulver. 34 Unc.
Natri bi-carbonici pulv.

Total 36 Unc.

Mucilaginis gummi arabici
simplicis etwa 36 Scrup.

Der Zucker wird mit Natron in einem Mörser aufs innigste gemischt, sodann die vorgeschriebene oder erforderliche Menge

Gummischleim hinzugesetzt und Alles zu einer teigigen Masse verarbeitet, aus welchem man ovale Täfelchen formt, die 18 Gran wiegen. Ein solches Täfelchen enthält einen Gran doppelt kohlensaures Natron.

Natron-Täfelchen mit Rosen (à la rose).

Rec.	Sacchari alb. pulv.	34	Unc.
	Natri bi-carbon. pulv.	2	»
	Total	36	Unc.
	Mucil. gumm. arabi rosati etwa	36	Scrup.

Die Täfelchen werden auf gleiche Weise wie die obigen bereitet.

Natron-Täfelchen mit Orangenblüthe.

Rec.	Sacchari alb. pulv.	34	Unc.
	Natri bi-carbon. pulv.	2	»
	Total	36	Unc.
	Mucil. gummi arab. cum aqua florum Aurantii	36	Scrup.

Bereitung wie bei den vorhergehenden.

Natron-Täfelchen mit Pfeffermünze.

Rec.	Sacchari alb. pulv.	34	Unc.
	Natri bi-carbonici	2	»
	Total	36	Unc.
	Olei Menthae piperitae	18	Gutt.
	Mucil. g. arab. simpl. etwa	36	Scrup.

Das Pfeffermünzöl wird in einem Mörser zuerst mit dem Zucker abgerieben, das Bicarbonat hinzugesetzt und das Ganze hierauf mit der gehörigen Menge Schleim verarbeitet. Man theilt die Masse in ovale Täfelchen von 18 Gran Schwere, deren eines einen Gran doppelt kohlensaures Natron und den 64sten Theil eines Tropfens Pfeffermünzöl enthält.

Natron-Täfelchen mit Vanille.

Rec.		
	Sacchari alb. pulv.	26 Unc.
	Saccharür de Vanille	8 »
	Natri bi-carbon. pulv.	2 »
	Total	36 Unc.

Mucil. g. arab. simpl. etwa 36 Scrup.

Nach den bekannten Handgriffen mache man daraus 18 Gran schwere Täfelchen, deren eins einen Gran Alkali enthält, und die auflöslichen und wirksamen Theile eines 16tel Grans Vanille, oder 2 Gran auf eine Unze.

Natron-Täfelchen mit Chocolat.

Rec.		
	Sacchari albiss.	30 Unc.
	Chocolat	4 »
	Natri bi-carbon. pulv.	2 »
	Total	36 Unc.

Mucil. g. arab. simpl. etwa 36 Scrup.

Man zerreibe und siebe den Zucker und den Chocolat durcheinander, um sie als Pulver zu erhalten, mische sie sodann genau mit dem Natron, und bereite dann Täfelchen mit Schleim wie oben. Ein Täfelchen enthält hier einen Gran Alkali und doppelt so viel Chocolat.

Natron-Täfelchen mit Tolubalsam.

Rec.		
	Sacchari alb. pulv.	26 Unc.
	Saccharür de bals. de Tolu	8 »
	Natri bi-carbon. pulv.	2 »
	Total	36 Unc.

Mucil. g. arab. simpl. etwa 36 Scrup.

Für ähnliche Täfelchen wie die erwähnten, von welchen in einem ein Gran Natron enthalten ist, und ein 16tel Gran Tolubalsam, oder 2 Gran desselben in einer Unze.

Natron-Täfelchen mit Nelken.

Rec.	Sacchari albiss. pulv.	26	Unc.
	Saccharür Caryophyllorum	8	»
	Natri bi-carbon. pulv.	2	»
	Total	36	Unc.

Mucil. g. arab. simpl. etwa 36 Scrup.

Von diesen Täfelchen enthält ein jedes einen Gran Bicarbonat, und die löslichen wirksamen Theile von einem 16tel Gran Nelken, oder von 2 Gran für die Unze.

Natron-Täfelchen mit Veilchen (à la violette).

Rec.	Sacchari alb. pulv.	28	Unc.
	Saccharür de carminoïde Alcannae	4	»
	Saccharür de retinoïde Ireos florent.	2	»
	Natri bi-carbon. pulv.	2	»
	Total	36	Unc.

Mucil. gummi arab. simplicis etwa 36 Scrup.

Man bereite hieraus, wie es die Kunst erfordert, Täfelchen von 18 Gran. Sie enthalten auf eins den 64ten Theil eines Grans Iriswurzel-Retinoid, oder ½ Gr. auf die Unze und einen 32tel Gran Alcanna-Carminoid, oder einen Gran auf die Unze. Diese Täfelchen besitzen Geruch und Farbe der Veilchen; ersetzt man den Alcanna-Carminoid-Zucker mit gewöhnlichem Zucker, so erhält man sie ungefärbt.

Bemerkungen: Man wendet die Täfelchen mit doppelt kohlensaurem Natron als Digestivum an; man nimmt deren 2 bis 4 auf einmal.

Am gebräuchlichsten sind die mit Rosen und Orangenblüthe aromatisirten Täfelchen, und die mit Chocolat und Vanille. Diejenigen, welche Chocolat, Vanille, Tolubalsam und Nelken enthalten, sind zugleich Verdauung-befördernd und Magen-stärkend. Ohne aromatischen Zusatz bereitete Täfel

chen sind weniger angenehm, und die mit Pfeffermünz versetzten sind am schwierigsten in gutem Zustande zu erhalten.

Bereitung des verwendeten Gummischleims.

Mucilago:

Einfacher:	Destillirtes Wasser	3	Theile
	Arabisches Gummi	1	»
mit Rosen:	Starkes Rosenwasser (Hydrolat de Rose)	3	»
	Arabisches Gummi	1	»
mit Orangenblüthe:	Starkes Orangenbüthewasser .	3	»
	Arabisches Gummi	1	»

Die kaltgemachten Auflösungen werden durchgeseiht.

Bereitung der vorgeschriebenen Saccharüre.

Saccharür

von Vanille:	Zucker	8	Unz.
	Vanilltinctur	8	Scrup.
von Tolubalsam:	Zucker	8	Unz.
	Tolubalsamtinctur	8	Scrup
von Nelken:	Zucker	8	Unz.
	Nelkentinctur	8	Scrup.
von Irisretinoid:	Zucker	8	Unz.
	Tinctur von Irisretinoid . . .	8	Scrup.
von Alcannacarminoid:	Zucker	8	Unz.
	Tinctur v. Alcannacarminoid	8	Scrup

Der gepulverte Zucker wird mit den Tincturen übergossen, sorgfältig gemischt, und das Ganze einer gelinden Wärme ausgesetzt, um den Alkohol zu verflüchtigen.

Zusammensetzung der Tincturen, welche zur Bereitung obiger Saccharüre verwendet werden.

Tincturen

von Vanille:	Alkohol von 32°	8	Unz.
	Vanille	8	Scrup.

von Tolubalsam: Alkohol von 35° . . . . . . 7 Unz.
Tolubalsam . . . . 1 »
von Nelken: Alkohol von 25° . . . . 8 »
Nelken . . . . 8 Scrup.
von Irisretinoid: Alkohol von 40° . . . . 7 Unz.
Irisretinoid . . . . 1 »
von Alcannacarminoid: Alkohol von 40° . . . . 7 »
Alcannacarminoid . . . . 1 »

Retinoid der Iris florentina.

Rec. Radicis Ireos florentinae subtil. pulv. ℥ 16
Aether. sulphurici ℥ 16

Man bereitet hievon eine Tinctur nach der Methode, daſs man die gesättigte Flüssigkeit durch eine neue ersetzt, und gieſst das Erhaltene auf einen Teller. Der Aether verdampft, und man erhält eine weiſsliche Substanz von der Consistenz eines Honigs, deren Menge in der Regel 16 Scrupel beträgt.

Dieses Product enthält alle aromatischen Theile der Iris, und seine Stärke als Wohlgeruch entspricht 24 Theilen der Substanz, aus welcher es dargestellt wird. Das Irisretinoid enthält ein festes Oel (Oléule), und eine dem Terpenthin sich nähernde Materie. In Aether auflöslich, wird es von Alkohol, Oelen und ätherischen Oelen nicht vollständig aufgelöst. Diese Substanz dürfte für die Parfümerie von ausgebreiteter Anwendung seyn.

Carminoid der Alcanna.

Rec. Radic. Alcannae pulv. gross. ℥ 8
Aether. sulphuric. ℥ 12

Die wie oben bereitete Tinctur wird bis zur Extractconsistenz concentrirt, und gibt dann gewöhnlich ein Product von 8 Unzen *).

Der so erhaltene Farbstoff der Alcanna ist fast ganz in Alkohol löslich. Die Auflösung, welche eine schöne rothe Farbe besitzt, geht in Berührung mit einem Alkali in Blau über, was sie geeignet macht, den Tablettes de Vichy eine violblaue Farbe mitzutheilen.

(Journal de chimie médicale, Février 1835.)

Unguentum maturans des Dr. Canguoin.

Man nimmt:

Essigaufguſs von Seidelbastrinde	℥ 1½
Olivenöl	℥ 1½
Ochsengalle	℥ 2
Melasse	℥ 1½

mischt Alles zusammen und läſst es über Feuer zur Salbenconsistenz gelangen, setzt es sodann ab und fügt hinzu:

Unguenti basilici	℥ 1½
Emplastri matris	℥ 1½

mischt Alles aufs genaueste, und verarbeitet in jede Unze dieser Salbe:

fein zerriebenen basisch-salpetersauren Quecksilberoxyduls ʒj.

Man wendet diese Salbe bei schmerzlosen Krebs-Geschwülsten von blaurother Farbe an.

Kommen krebsartige und entzündete Tuberkeln auf der Haut vor, so vertreibt sie der Verf. innerhalb einiger Tage durch Anwendung einer Auflösung von Kalicyanür von 10 bis 12 Gran auf 2 Unzen destillirtes Wasser.

(Journal de Pharmacie, Avril 1835. p. 195.)

Ueber den Gebrauch des Hibiscus esculentus.

Der Hibiscus esculentus, oder Gombo, Guiabo, auch Ketmie-gombo, gehört in die Familie der Malvaceen, Monadelphia, Polyandria.

Die Pflanze ist einjährig; natürlich kommt sie in den heifsesten Klimaten der beiden Welten vor; angebaut wird sie in Egypten, der Barbarei und der Levante. Nach den Angaben einiger Schriftsteller könnte sie auch im mittäglichen Europa und in der Provence angebaut werden: man betrachtet sie als Nahrungsmittel. Die Früchte dieser Pflanze werden, so lange sie jung sind, wie bei uns die grünen Bohnen genossen. Sie enthalten viel Schleim, und besitzen eine angenehme Säuerlichkeit. Der Gombo wird verschiedenen Speisen zugesetzt; z. B. auf den Antillen einer Suppe, welche Kalalou genannt wird, und zu andern Gerichten, wo sein schleimiger Geschmack durch Beimischen von Gewürz beseitigt wird.

Auch zur Bereitung eines warmen Getränkes bedient man sich der Gombokörner, entweder allein oder vermengt. Dasselbe wird wie Kaffee und zwar in großser Menge getrunken, und ähnlich bereitet. Zu diesem Zwecke werden gleiche Mengen Kaffeebohnen und Gombokörner abgemessen; ist der Kaffee für sich halb geröstet, so fügt man die Gombokörner hinzu und das Rösten wird bis zur vollständigen Röstung des Kaffee's fortgesetzt. Da die Körner kleiner sind als der Kaffee, so erfordern sie nur die halbe Zeit, um zu hell kastanienbrauner Farbe geröstet zu werden. Der feine Geruch, welcher beim Rösten vom Kaffee ausgeht, durchdringt den Gombo, welchen man in mehrere Tücher eingeschlagen erkalten läfst, sodann mahlt und wie andern Kaffee verwendet. Man erzielt auf diese Weise ein Getränk, welches die Eigenschaften und das feine Aroma des Kaffee's besitzt, und zugleich dessen

Preis und Verbrauch vermindert; aufserdem mäfsigt es die Wirkung des Kaffees auf das Nervensystem, und verursacht keine Schlaflosigkeit. Man kann sich desselben zu jeder Zeit ohne Uebelstand bedienen.

Der Gombo wird seit einigen Jahren von der Industrie ausgebeutet, und ist der Gegenstand von zwei Erfindungsprivilegien geworden: in dem einen, von fünf Jahren, wird er als Nahrungsstoff unter dem abentheuerlichen Namen des *Allathaim de Sultane d'ahmia* aufgeführt. Er heifst *Kkatmieh* in dem andern, 10jährigen Privilegium, welches für ein Bonbon ausgestellt ist, das in einer Paste und einem Syrup besteht und *le nafé d'Arabie* genannt wird.

Bei dieser Gelegenheit wird bemerkt, dafs es nach einem Artikel des Gesetzes Unrecht sey, Privilegien für Gegenstände zu ertheilen, deren sich schon in gedruckten und herausgegebenen Abhandlungen Erwähnung gethan findet, wie dies bei dem Gombo der Fall ist, von welchem schon Merat und Deleno in ihrem Werke anführen, dafs in Martinique die Blätter des Gombo wie die Althaea in Frankreich angewendet werden.

Eben so unrecht wird es gefunden, dafs man den Vertrieb von Mitteln, der nach dem Gesetze allein den Apothekern zukommen sollte, durch Privilegien dieser und ähnlicher Präparate in die Hände unbefugter Personen übergehen läfst. Durch diese Eingriffe in seine Rechte liegt das Apothekerwesen in Frankreich so im Argen, und der ehrenwerthe Apotheker, welcher mühsamen Studien, Examen und strengen Anforderungen sich unterwirft, findet keine Entschädigung für seine Opfer, und keine Wahrung seiner Stellung und seines Rechtes.

(Journal de Chimie médicale, Janvier 1835. p. 8.)



Eine Vergiftung durch flüssiges Waschblau; von Hrn. *Gabr. Pelletan.*

Eine Dame von 27 Jahren, von zartem Körperbau, wollte, durch tiefen Kummer veranlaſst, ihre Tage beendigen. Sie lieſs zu dem Ende bei einem Krämer für 2 Sous flüssiges Waschblau (eine Auflösung von Indigo in concentrirter Schwefelsäure) holen. Durch Zerbrechen des Glases ging etwas von dem Blau verloren, welches die Dame in ihrer Verwirrung durch einen Zusatz von beinahe einer Pinte Wassers zu ersetzen suchte. Demungeachtet war das Gemisch noch so stark sauer und intensiv blau gefärbt, daſs man glauben muſs, der Krämer habe für den Preis zuviel von dem Waschblau abgegeben. Abends um 5 Uhr trank die Dame, ihrer eigenen Aussage gemäſs, ein Glas voll von dieser Flüssigkeit, deren Geschmack sie äuſserst unangenehm fand. Sie wusch hierauf, um ihre Handlung zu verbergen, die blaugefärbten Lippen ab, und die Leinwand, deren sie sich zum Abtrocknen bedient hatte, zeigte noch blaue Flecken. Fast augenblicklich stellten sich nun Schmerzen in der Magengegend ein, und Ekel, von einem Erbrechen in den Abtritt gefolgt, wodurch es unmöglich wurde das Ausgeworfene zu untersuchen. Da die Schmerzen immer zunahmen, so rief man den Arzt, welcher etwa 20 Minuten nach dem Vergiftungsversuch eintraf.

Die Dame war noch auf und angekleidet, ihre Stimme schwach, und ihr Aeuſseres, blaſs und kalt, drückte die peinliche Mühe aus, mit welcher man heftige Schmerzen zu verbergen sucht; die Glieder und die ganze Oberfläche des Körpers waren beim Anfühlen gleich kalt; das Zahnfleisch, das Innere des Mundes und besonders der Gaumen waren sehr lebhaft roth, und zeigten nicht jene weiſse Färbung, welche sonst Folge der Einwirkung einer zur tiefern Aetzung nicht hinlänglich concentrirten Säure ist; der Puls war klein, undeutlich, ohne eine gröſsere Lebhaftigkeit als im gewöhnlichen Zustande zu zeigen. Die Schmerzen, die sich bis in die Eingeweide verbreiteten, waren so heftig, daſs sie zum Vorwärtsbeugen des Körpers nöthigten; eine starke Hitze wurde in dem Schlunde und in dem ganzen Verlauf der Schlundröhre verspürt.

Das Geständniſs der Kranken über die Ursache des Uebels wurde durch ein Glas bestätigt, welches auf dem Kamin stehen geblieben war. Dieses Glas enthielt noch einige Tropfen Flüssigkeit, die sich an Geschmack und Farbe ganz genau

verhielt wie diejenige, welche sich noch in dem Schälchen, worin das Waschblau geholt worden war, vorfand. Bis zur Ankunft der verordneten Magnesia wurde der Leidenden schwaches Zuckerwasser gereicht.

Im Verlauf einer Stunde nahm sie nun auf 4 Mal, etwa 6 Drachmen gebrannter Magnesia, mit einer Pinte Zuckerwasser angerührt, ein. Die erste Gabe, die wieder gebrochen wurde, war leicht blaugefärbt; nach der letzten nahmen die Schmerzen bald ab, die allgemeine Wärme der Kranken, die zu Bette gebracht worden war, kehrte vollständig wieder, obgleich die Hitze des Schlundes und des Oesophagus und die Empfindlichkeit des Unterleibes noch anhielten, weshalb ihr 40 Blutegel an den Unterleib gesetzt wurden, um einer jeden Entzündung zuvorzukommen. Nach drei Stunden befand sich die Leidende in einem so beruhigenden Zustande, daſs man sie als genesen betrachten konnte. Ein reichlicher Stuhlgang erfolgte in der Nacht, am andern Morgen waren die Verdauungswerkzeuge wieder in ihrem natürlichen Zustande, und es war blos noch eine allgemeine Steifigkeit zurückgeblieben, ähnlich der, welche man nach einer auſserordentlichen Anstrengung empfindet.

Ohne Zweifel war das schnelle Weichen der Anfälle der Verdünnung der Flüssigkeit, dem bewirkten Erbrechen und der baldig angewendeten Hülfe zu verdanken.

Auch bei diesem Falle dringt sich, wie bei mehreren andern Vergiftungsversuchen mit dem flüssigen Waschblau, die Bemerkung auf, mit welcher Unvorsichtigkeit die saure Indigolösung einem Jeden, selbst einem Kinde verabfolgt wird. Wenn auch für die Wenigen, welche Wichse fabriciren, eine concentrirte Lösung erforderlich ist, so tritt dieser Fall doch nicht ein, wenn sie zum Bläuen der Wasche verwendet werden soll, wozu sie doch fast in allen Haushaltungen gebraucht wird. Könnte man deshalb nicht eine Verfügung treffen, daſs das Blau hinlänglich mit Wasser verdünnt verkauft werde, so daſs es nicht mehr ätzend wirkt, und doch zugleich keine allzugroſse Masse von Flüssigkeit bildet, wodurch dessen Verkauf erschwert würde! Oder man dürfte nur, wie früher, die zum Waschblau bestimmte Flüssigkeit mit Bleiweiſs abstumpfen, wodurch weder ähnliche Zufälle, noch das Verbrennen der Leinwand zu befürchten seyn wird.

(Journal de Chimie médicale, Janvier 1835. p. 11.)

Surrogat für thierisches Schwarz (Knochenschwarz, Noir animalisé).

Hr. Salmon, welchem von der Academie ein Preis für seine Fabrikation des thierischen Schwarz zuerkannt wurde, berichtet, dafs er in dem Departement Charente Inférieure ein Lager von Braunkohle und bituminösem Thonschiefer entdeckt habe, die zur Bereitung dieses Schwarz dienen können.

Das Braunkohlenlager hat 20 Fufs Mächtigkeit. Die Braunkohle ist braunroth, in sehr zertheiltem Zustande, enthält 7 Proc. Thonerde, 2 Eisenoxyd, 3 Schwefel; das Uebrige ist aus thierischen und vegetabilischen Stoffen zusammengesetzt. Der Schiefer hat dieselbe entfärbende Eigenschaft wie der in der Auvergne vorkommende. Die geglühte Braunkohle gibt ein sehr schwarzes, äufserst entfärbend und geruchentziehend wirkendes Pulver, das Beste, welches man zur Darstellung von thierischem Schwarz verwenden kann. Der Analyse zufolge enthält es Eisenoxyd und Schwefel, Stoffe, welche die Eigenschaft besitzen die Vegetation zu kräftigen, und besonders auf eine ganz aufserordentliche Weise den Ertrag der künstlichen und natürlichen Wiesen zu erhöhen, wie dies mit einigen Erden der Fall ist, die an mehreren Orten der Champagne und Picardie gefunden, und auf dem Lande Asche (cendre) genannt werden, deren Basis in weiter nichts als schwefelsaurem Eisenoxydul besteht, mehr oder weniger in Oxyd übergegangen.

Herr Salmon hat in seinem Departement eine Fabrik angelegt zur Ausbeutung beider Minen und zur Darstellung dieses neuen Pulvers. *)

(Journal de Pharmacie, Avril 1835. p. 195.)

Anzeige.

In das *pharmaceutische Institut zu Jena* können auch zu Michaelis 1835 neue Mitglieder eintreten. Nachweisungen über die gegenwärtige vervollkommnete Einrichtung dieser Lehranstalt enthält der *dritte Bericht* in den Annal. der Pharmacie Bd. XIII. H. 3. Auch ertheilt der Unterzeichnete jede gewünschte nähere Auskunft.

Jena, im Juni 1835.

Professor Dr. Wackenroder.

---

*) Die in verschlossenen Gefäfsen verkohlte Braunkohle wird in Deutschland längst und mit Vortheil zur Entfuselung des Branntweins und zum Entfärben gefärbter Flüssigkeiten angewendet. D. R.



